



M 2015

INCORPORAÇÃO DE PROMOTORES DE ADESÃO ENTRE PAPEL *KRAFT* E METAIS

ANABELA MIRANDA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Agradecimentos

Todo o trabalho desenvolvido durante a realização de uma tese é fruto de trabalho em equipa, existindo momentos difíceis que exigem grande capacidade de superação. Desta forma, deixo os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para que chegasse até esta fase final:

Aos meus orientadores, académico e empresarial, respetivamente Prof. Fernão de Magalhães e Margarida Nogueira, por todo o conhecimento transmitido, disponibilidade, dedicação, motivação e confiança depositada no meu trabalho.

À Professora Luísa Carvalho e ao Professor Jorge Martins por todas as questões pertinentes suscitadas e ideias compartilhadas.

Ao Doutor João Ferra por todas as sugestões e conhecimento transmitido ao longo destes 5 meses.

À Ana Antunes, Ana Henriques, Sandra Monteiro e Nádía Paiva e a todos os colaboradores do CIDI por me acompanharem sempre que necessitei e por todo o apoio e conhecimento transmitido.

Ao Flávio Pereira por todo o apoio, momentos de alegria e por todo o ânimo incutido quando os resultados não atingiam as expectativas.

À Cláudia Rebelo por todo o companheirismo, ajuda e alegria contagiante transmitida.

Aos meus Pais por toda a compreensão e apoio nesta fase e em todos os dias até hoje.

Ao meu irmão e à minha cunhada Marta por toda a força e motivação. Também aos meus sobrinhos Clarinha e Vicente por todo o carinho.

À Ana Silva e Patrícia Moura por ouvirem todos os desabafos e por toda a força e motivação, mesmo encontrando-se a uma longa distância.

À Regina, Catarina e Susana e todos os meus amigos por todo o apoio, animação e por todas as palavras de incentivo.

Resumo

Os termolaminados de alta pressão são produtos cada vez mais procurados pelas suas características diferenciadoras, apresentando inúmeras aplicações. Uma das áreas em que são cada vez mais requisitados é a medicina, pois constituem uma solução ao nível da decoração de hospitais e clínicas e atuam como barreira à radiação. A Sonae Indústria tem procurado acompanhar a evolução tecnológica e a inovação do mercado, sendo um dos seus objetivos atuais a produção de um laminado opaco a raio X, ou seja, contendo uma folha de chumbo no interior. Paralelamente, seria vantajoso para a empresa a diminuição de custos na produção de um laminado magnético, que contém uma folha de aço no interior, uma vez que este é produzido recorrendo a uma solução externa para promover a adesão, e esta não funciona com uma folha de chumbo.

De forma a promover a adesão entre o papel *kraft* e os dois metais referidos, testaram-se várias abordagens, nomeadamente diferentes tipos de colas (poliuretanos, resinas epóxi e resinas acrílicas), agentes de acoplamento (silanos), copolímeros de estireno e anidrido maleico e tratamentos de superfície.

Antes da aplicação das possíveis soluções, foi realizada uma análise SEM onde se verificou uma maior rugosidade da superfície do aço relativamente ao chumbo. Uma vez preparados os laminados com as diversas alternativas, procedeu-se à sua avaliação, na qual se efetuou para cada uma delas o teste de água em ebulição, que simula condições extremas de temperatura e humidade, e o teste de descolagem, que mede a força necessária para o laminado se separar da folha metálica.

Os promotores de adesão que revelaram melhor desempenho foram os poliuretanos, nomeadamente um poliuretano de base aquosa aplicado diretamente no metal, e os silanos, mais propriamente a adição de um silano já hidrolisado à resina fenol-formaldeído. Porém, um tratamento físico de superfície, nomeadamente a sua lixagem, apresentou ainda melhores resultados.

Palavras Chave:

HPL, Adesão, Metal, Poliuretano, Silano, Tratamento de superfície.

Abstract

The high pressure laminates are increasingly sought by their distinguishing characteristics, presenting numerous applications. One of the areas that is increasingly requested is medicine, because they constitute a solution in terms of decoration of hospitals and clinics and act as a barrier to radiation. Sonae Indústria has sought to keep up the technological change and innovation in the market, being one of its current objectives to produce an opaque laminate x-ray, that is to say, containing a lead sheet inside. At the same time, it would be advantageous for the company to decrease costs in the production of a magnetic laminate, that contains a steel sheet inside, because this is produced using an external solution to promote adhesion, and this does not operate with a sheet lead.

In order to promote adhesion between the kraft paper and the two metals referred, various approaches have been tested, including various types of adhesives (polyurethane, epoxy resin and acrylic resin), coupling agents (silanes), copolymers of styrene and maleic anhydride and surface treatments.

Before the implementation of possible solutions, a SEM analysis was made, which revealed a greater roughness of the steel surface in relation to the lead. Once the laminates with the several alternatives were prepared, an evaluation has been made, in which, for each of them, was made the water boiling test, which simulates extreme conditions of temperature and humidity, and the liftoff test, which measures the force needed to separate the laminate of the metal sheet.

The adhesion promoters that have shown better performance were polyurethanes, in particular an aqueous-based polyurethane applied directly to the metal, and silanes, more specifically the addition of a silane hydrolysate to the phenolic resin. However, a physical surface treatment, namely its sanding, also showed better results.

Keywords:

HPL, Adhesion, Metal, Polyurethane, Silane, Surface treatment.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 6 de Julho de 2015

(Anabela Silva)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	4
1.3	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	O chumbo: caracterização e aplicações	5
2.2	Teorias de adesão.....	6
2.3	Tratamento de superfícies	7
2.4	Promotores de adesão	8
2.4.1	Silanos.....	8
2.5	Outras alternativas	12
2.5.1	Adesivos para chumbo.....	12
2.5.2	Estireno Anidrido Maleico.....	12
3	Descrição Técnica.....	13
3.1	Análise de microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	16
3.2	Formulação da mistura a impregnar	16
3.3	Método de impregnação e análise	17
3.3.1	Método de impregnação	17
3.3.2	Determinação do teor de resina.....	19
3.3.3	Determinação do teor de voláteis.....	19
3.3.4	Determinação do fluxo de resina em excesso.....	20
3.3.5	Determinação do tempo de cura	20
3.4	Tratamento de superfície	21
3.5	Produção de termolaminados de alta pressão.....	22
3.6	Avaliação dos termolaminados de alta pressão (HPL).....	24
3.6.1	Teste de água em ebulição.....	24

3.6.2	Teste de descolagem	25
4	Discussão de Resultados	27
4.1	Análise de microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	27
4.2	Impregnação de papel <i>kraft</i>	28
4.3	Produção de termolaminados de alta pressão (HPL)	29
4.4	Avaliação dos termolaminados de alta pressão (HPL).....	30
4.4.1	Teste da água em ebulição.....	30
4.4.2	Teste de descolagem	32
5	Conclusões	36
5.1	Objetivos Realizados	37
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	37
5.3	Apreciação final	38
6	Referências	39
Anexo 1	Resultados obtidos nos testes de descolagem.	41

Índice de figuras

<i>Figura 1: Alguns produtos comercializados pela Sonae Indústria.....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2: Constituição de um termolaminado de alta pressão [5].</i>	<i>2</i>
<i>Figura 3: Processo de impregnação do papel kraft fotografado na unidade de impregnação em Sines. ...</i>	<i>3</i>
<i>Figura 4: Estrutura química de um silano [1].</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5: Reação de hidrólise nos silanos, exemplificada para um metoxisilano [3].</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6: Condensação e posterior formação de pontes de hidrogénio [19].....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7: Polimerização [19].</i>	<i>10</i>
<i>Figura 8: Velocidade das reações de hidrólise e condensação num silano típico [20].</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9: Estrutura do termolaminado com uma folha de chumbo [7].</i>	<i>12</i>
<i>Figura 10: Banho de ultrassons.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 11: Impregnação de papel kraft seco.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 12: Secador (à esquerda) e respetiva gaveta com papel kraft (à direita).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 13: Prensa utilizada na determinação da % flow (à esquerda) e rodela termolaminada obtida (à direita) [5].</i>	<i>20</i>
<i>Figura 14: Equipamento Werzalit utilizado no tempo de cura (à esquerda) e provete usado nestas determinações (à direita).....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 15: Exemplo de uma representação gráfica da dureza obtida num equipamento Werzalit.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 16: Preparação do HPL para posterior prensagem (adaptado de [22]).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 17: Prensa laboratorial para produção de termolaminados decorativos de alta pressão [5].</i>	<i>23</i>
<i>Figura 18: Equipamento utilizado nos testes de tensão (à esquerda) e respetivas garras e provete (à direita).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 19: Esquema de montagem para o teste de descolagem.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 20: Esquema de montagem para o teste de tensão tangencial.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 21: Superfícies do aço (à esquerda) e do chumbo (à direita).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 22: Superfície do chumbo com foco nas substâncias nela existentes (à esquerda) e respetiva análise elementar (à direita).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 23: Laminado com chumbo após prensagem com estireno anidrido maleico granulado no interior e remoção manual do papel kraft. É visível o granulado de SMA aplicado (zona amarela) e resíduo de papel kraft degradado nessa mesma região (zona castanha).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 24: Representação gráfica obtida no teste de descolagem.</i>	<i>33</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1: Tipos de exames mais comuns que envolvem raio X, respetiva energia e espessura da folha de chumbo utilizada na construção do laminado ([8], [9], [10], [11] e [12]).</i>	6
<i>Tabela 2: Teorias de adesão e respetiva escala de ação [2].</i>	6
<i>Tabela 3: Silanos disponíveis no mercado e respetivas compatibilidades com polímeros [18].</i>	9
<i>Tabela 4: Abordagens aplicadas ao chumbo e ao aço.</i>	13
<i>Tabela 5: Principais características dos produtos utilizados na primeira abordagem efetuada.</i>	14
<i>Tabela 6: Principais características dos silanos utilizados.</i>	15
<i>Tabela 7: Características do granulado com alto teor de estireno anidrido maleico.</i>	15
<i>Tabela 8: Características da resina que contém estireno anidrido maleico.</i>	15
<i>Tabela 9: Condições de secagem utilizadas para cada um dos produtos, na impregnação do papel e aplicação no metal, após a aplicação do produto.</i>	18
<i>Tabela 10: Tempos de aquecimento na prensagem de HPL [5].</i>	23
<i>Tabela 11: Caracterização das folhas de papel kraft impregnadas.</i>	28
<i>Tabela 12: Caracterização dos laminados com chumbo e dos laminados magnéticos para o teste de água em ebulição, correspondendo o grau zero à descolagem total, o grau um à existência de delaminação e o grau dois à não existência de alterações.</i>	30
<i>Tabela 13: Resultados obtidos para o chumbo no teste de descolagem.</i>	33

Notação e Glossário

F_m	Força média necessária para separar o papel <i>kraft</i> da folha de chumbo
F_1	Força necessária para separar o papel <i>kraft</i> da folha de chumbo obtida no ensaio 1
F_2	Força necessária para separar o papel <i>kraft</i> da folha de chumbo obtida no ensaio 2
m_1	Massa antes da impregnação
m_2	Massa após impregnação
m_3	Massa após secagem na estufa
m_4	Massa do conjunto de 9 rodela circular antes da prensagem
m_5	Massa do conjunto de 9 rodela circular depois da prensagem
RC_1	Teor de resina dado pela diferença entre medição da massa da folha de papel <i>kraft</i> seca e após secagem na estufa
RC_2	Teor de resina do papel impregnado, numa rodela com um diâmetro de 11,3 cm
RC_3	Teor de resina atribuído pelo revestimento da amostra, numa rodela com um diâmetro de 11,3 cm
RC_4	Teor de resina + aditivo impregnado no papel, numa rodela com um diâmetro de 11,3 cm

Lista de Siglas

CH ₃ COOH	Ácido acético
CIDI	Centro de Investigação, Desenvolvimento e Inovação
HPL	Termolaminado de Alta Pressão (do inglês <i>High Pressure Laminate</i>)
MDF	Aglomerado de Fibras de Densidade Média (do inglês <i>Medium Density Fibreboard</i>)
NaOH	Hidróxido de Sódio
OH	Grupos hidroxilo
OSB	Aglomerado de Partículas de Madeira longas e Orientadas (do inglês <i>oriented strand board</i>)
Pb	Chumbo
PU	Poliuretano
RC	Teor de Resina (do inglês <i>Resin Content</i>)
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SIR	Sonae Indústria de Revestimentos

SMA	Estireno anidrido maleico (do inglês <i>Styrene Anhydride Maleic</i>)
Sonae	Sociedade Nacional de Estratificados
VC	Teor de Compostos Voláteis (do inglês <i>Volatile Content</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A Sonae Indústria é uma das maiores empresas no setor dos derivados de madeira. Nasceu em 1959 com o objetivo de produzir termolaminados decorativos. Posteriormente, alargou a sua atividade à produção de aglomerados de madeira, componentes para mobiliário e decoração, e ao setor da química industrial. Assim, atualmente destaca-se na produção de uma vasta gama de produtos:

- Aglomerado de partículas de madeira (*particleboard*);
- MDF (*Medium Density Fibreboard*);
- Aglomerado de fibras madeira (*Hardboard*);
- OSB (*Oriented Strand Board*);
- Laminados decorativos de alta pressão (*High Pressure Laminate*);
- Pavimentos Laminados;
- Produtos químicos como, formaldeído, resinas à base de formaldeído e papéis impregnados;
- Produtos e serviços de valor acrescentado - componentes, soluções e sistemas para as indústrias de mobiliário, construção, decoração e para o sector de bricolage.



Aglomerado de Partículas



MDF



HPL



Pavimentos Laminados



Produtos Revestidos com Folha de Madeira

Figura 1: Alguns produtos comercializados pela Sonae Indústria.

O desenvolvimento da química polimérica e da indústria do papel associado aos avanços da tecnologia permitiram o crescimento do mercado dos termolaminados decorativos, e consequentemente o aumento da sua procura e aplicação.

Os HPL representam uma das soluções mais indicadas para mobiliário, decoração e aplicações decorativas quer horizontais ou verticais, que requerem elevada performance física, mecânica e química. A sua elevada versatilidade de texturas e padrões permitem responder adequadamente a soluções de mobiliário e decoração. Bastante resistentes ao desgaste e abrasão, são o produto indicado para revestimentos de substratos, nomeadamente aglomerados de madeira e MDF [4].

Um termolaminado de alta pressão consiste numa fina placa constituída por folhas de papel impregnadas com resinas termoendurecíveis, ligadas entre si depois de submetidas a elevadas pressões e temperaturas. Como se verifica na Figura 2, neste produto utilizam-se três tipos de papel diferentes: *kraft*, decorativo e *overlay*.

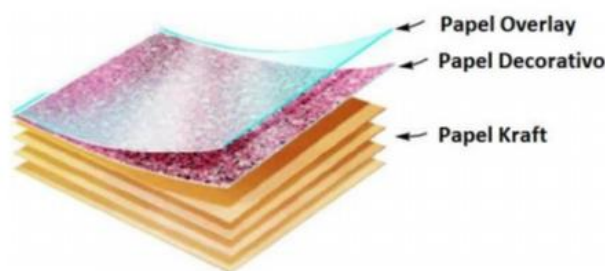


Figura 2: Constituição de um termolaminado de alta pressão [5].

O papel *kraft* constitui a base de um termolaminado de alta pressão, conferindo-lhe flexibilidade e espessura, dependente do número de folhas utilizadas. A resina utilizada na sua impregnação é a fenol-formaldeído, de base aquosa e derivada da reação entre o formaldeído e o fenol. Sob o papel *kraft* é colocado o papel decorativo, onde existem imensas possibilidades, desde os unicolores aos impressos. Estes conferem efeitos decorativos e são impregnados com resina melamínica. Por último, é colocada uma folha de papel overlay, também impregnada com resina melamínica, cujo objetivo é proteger o papel decorativo. Após a prensagem torna-se transparente, conferindo ao laminado resistência à abrasão.

O processo de impregnação é constituído essencialmente por três etapas:

1. Impregnação
2. Prensagem
3. Corte, lixagem e controlo final

Numa primeira etapa, o papel *kraft* é impregnado com resina fenol-formaldeído, previamente formulada, que lhe irá conferir as características adequadas e desejadas à condução do

processo e performance do termolaminado, de acordo com a norma EN 148. Inicialmente, passa por um banho de resina, permitindo a sua penetração no papel. O excesso é removido de seguida a partir de dois rolos equalizadores como se observa na Figura 3.



Figura 3: Processo de impregnação do papel kraft fotografado na unidade de impregnação em Sines.

Posteriormente, o papel segue para um conjunto de estufas em série, evaporando os compostos voláteis da resina e consequentemente secando o papel. De seguida, é cortado e armazenado em ambiente condicionado. Na segunda etapa é realizada uma montagem por camadas das folhas de papel que constituem o laminado, que é submetida, normalmente, a uma temperatura de 140°C e uma pressão de 90 bar. Por fim, os termolaminados são sujeitos a uma fase de acabamento, sendo cortados e lixados conforme as especificações exigidas pelo cliente [5].

Os HPL são produtos cada vez mais procurados pelas suas características diferenciadoras, destacando-se de outros tipos de materiais. A Sonae Indústria, como pioneira nesta área, tem aprofundado cada vez mais os seus conhecimentos, procurando acompanhar a evolução tecnológica e a inovação do mercado. Um dos objetivos atuais é a produção de um laminado opaco a raio X, ou seja, contendo uma folha de chumbo no interior. Deste modo, o objetivo desta dissertação de mestrado é promover a adesão entre a folha de chumbo e o papel *kraft*, constituindo um laminado capaz de ser utilizado na construção de salas para manuseamento de raio X.

Uma das soluções apontadas é a utilização de promotores de adesão, nomeadamente silanos, substâncias contendo um grupo orgânico e um grupo inorgânico, referenciadas como agentes que promovem uma boa adesão ao metal. A sua aplicação será efetuada de dois modos diferentes: incorporando o composto na resina de impregnação e aplicando um filme de uma solução de silano no metal ou no papel. Outra possibilidade seria a utilização de poliuretanos, resinas acrílicas e epóxi, referidas na literatura como bons adesivos para chumbo. Por último, a aplicação de um tratamento na superfície do chumbo também será uma questão a explorar.

Paralelamente, as possíveis soluções utilizadas no chumbo serão testadas no aço, material utilizado nos laminados magnéticos. O objetivo será encontrar uma alternativa mais económica face à que a empresa possui neste momento para colar o aço ao papel *kraft*.

1.2 Contributos do Trabalho

A vasta gama de aplicações de termolaminados de alta pressão promove a inovação deste produto no mercado. A solicitação de laminados com chumbo e a melhoria dos produtos já existentes, como é o caso dos laminados magnéticos, constitui um desafio para a SIR.

O objetivo deste projeto é promover a adesão entre o papel *kraft* e o metal, nomeadamente o chumbo e o aço. Por isso, são testados vários promotores de adesão, dos quais se destacam os silanos e resinas de poliuretanos. Os tratamentos de superfície também demonstraram ter forte importância no que se refere à adesão a metais.

De salientar que estes foram os primeiros passos dados pela empresa no desenvolvimento deste projeto, sendo por isso os resultados obtidos um pouco distantes do pretendido, tornando-se necessário um estudo mais aprofundado.

1.3 Organização da Tese

A presente tese é constituída por 5 capítulos:

- Capítulo 1: onde se enquadra o projeto desenvolvido no contexto empresarial e se define os principais objetivos;
- Capítulo 2: refere-se ao estado da arte, descrevendo estudos realizados e pressupostos sobre o tipo de promotores que se pretende aplicar;
- Capítulo 3: descreve todas as atividades e análises realizadas ao longo do trabalho;
- Capítulo 4: são demonstrados e discutidos todos os resultados obtidos ao longo do projeto;
- Capítulo 5: resume as principais conclusões retiradas da análise de resultados, avaliação do trabalho realizado, as principais limitações encontradas e as sugestões para trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

Atualmente, a exposição exagerada à radiação é uma preocupação da Organização Mundial da Saúde, uma vez que pode desencadear efeitos prejudiciais no ser humano.

O desenvolvimento de equipamentos de radiologia bem como a disponibilidade quase imediata da realização de exames imagiológicos revolucionou a medicina, contudo, a exposição ao raio X aumentou significativamente. Neste sentido, a ciência tem vindo a desenvolver diversos mecanismos para combater esta questão, envolvendo inclusive a indústria dos laminados.

Os termolaminados têm aumentado a sua procura essencialmente nos últimos anos, visto que, devido às suas características e funcionalidades, representam um produto com inúmeras aplicações. Deste modo, uma das áreas em que são cada vez mais requisitados é a medicina, pois além de uma excelente solução para decoração de hospitais e clínicas, podem apresentar dupla funcionalidade, constituindo uma barreira à radiação. Para tal, na sua constituição existirá uma folha de metal, nomeadamente chumbo, capaz de bloquear a energia de raio X. É necessário, no entanto, recorrer a um mecanismo que promova a adesão entre a folha de metal e o papel *kraft*. Entre eles encontra-se o tratamento de superfícies e a aplicação de promotores de adesão, cujo fenómeno pode ser explicado com base nos vários pressupostos das teorias de adesão.

2.1 O chumbo: caracterização e aplicações

O chumbo (Pb), pertencente ao grupo 14 da tabela periódica e cujo número atómico é o 82, é um metal pesado, de cor cinza azulado e bastante denso - $11340 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Possui elevada maleabilidade, um ponto de fusão aos $327,5^\circ\text{C}$, um coeficiente de expansão térmica linear de $29 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$, e é bastante resistente à corrosão. Apresenta um brilho metálico que desaparece em contacto com o ar, formando-se uma camada fina de óxido de chumbo na superfície. O contacto com dióxido de carbono poderá originar a formação de carbonato de chumbo.

As suas características e essencialmente a sua grande nuvem eletrónica são propriedades que permitem o bloqueio do raio X, cujo comprimento de onda varia entre os 0,001 e os 10 nm. Por este motivo, é bastante utilizado na construção de salas de hospitais ou clínicas utilizadas para realização de exames médicos que envolvam este tipo de radiação [6].

Tradicionalmente, as salas que impedem a fuga da radiação têm um custo bastante elevado devido à sua construção em camadas. Com o intuito de simplificar o processo surgem os laminados que contêm uma folha de chumbo no interior. A espessura utilizada pode variar de acordo com a quantidade de radiação envolvente, dependente do tipo de exame médico. Assim,

na Tabela 1 apresentam-se os exames radiológicos mais comuns e a respetiva espessura da folha de chumbo que deve ser utilizada na construção do laminado. Este fator é relevante uma vez que a sua aplicação deve ter em consideração o fim a que se destina, bem como garantir um bloqueio máximo do raio X [7].

Tabela 1: Tipos de exames mais comuns que envolvem raio X, respetiva energia e espessura da folha de chumbo utilizada na construção do laminado ([8], [9], [10], [11] e [12]).

<i>Tipo de Exame</i>	<i>Intervalo de Energia (kV)</i>	<i>Espessura de chumbo (mm)</i>
Mamografia	25 - 49	0,5 - 0,8
Densitometria Óssea	80 - 140	1,5 - 2,5
Tomografia Computorizada		
Radiologia Convencional	28 - 150	0,5 - 2,5

Os valores apresentados na Tabela 1, nomeadamente os da espessura da folha de chumbo a utilizar, são meramente indicativos, pois quanto mais espessa for a folha de chumbo maior é a proteção contra o raio X. Assim, na gama apresentada o menor valor corresponde a uma espessura mínima exigida e a máxima espessura a um bloqueio de raio X perto dos 100 % de eficácia.

2.2 Teorias de adesão

A adesão entre metais e polímeros, devido à sua aplicação industrial, tem sido um tema bastante estudado na literatura. Traduz-se como a atração física da superfície de um material pela superfície de outro, sendo determinada pelas propriedades físicas do adesivo e do material aderido, bem como pelas forças de ligação que se estabelecem entre os dois. Este fenómeno é dificilmente explicado por um mecanismo individual, sendo a associação de várias teorias a explicação para a adesão entre um adesivo e um substrato.

Tabela 2: Teorias de adesão e respetiva escala de ação [2].

<i>Teoria de adesão</i>	<i>Escala de ação</i>
Eletrostática	Macroscópica
Ancoragem mecânica	Microscópica
Difusão	Molecular
Molhabilidade	
Camada Limite	
Ligação Química	Atómica

No entanto, depende dos materiais envolventes na adesão e do tipo de interação entre eles. As diversas teorias e os respetivos níveis de ação encontram-se esquematizados na Tabela 2.

De acordo com a teoria eletrostática, a adesão é obtida devido à transferência de eletrões entre o adesivo e o aderente. A teoria da ancoragem mecânica refere que a mesma ocorre por penetração do adesivo nos poros, cavidades ou outras irregularidades na superfície do substrato. Como uma maior rugosidade da superfície aumenta a área de contacto, o número das ligações da interface aumenta e consequentemente melhora a adesão [2].

A nível molecular são apresentadas três teorias: a da difusão, a da molhabilidade e da camada limite. Segundo a primeira, a adesão desenvolve-se quando dois substratos são solúveis e existe mobilidade molecular suficiente para que ocorra difusão entre as superfícies em contacto. A segunda baseia-se no contacto molecular entre dois materiais e nas forças intermoleculares e interatómicas que desenvolvem. Quando o adesivo possui uma boa molhabilidade em determinada superfície, ou seja, quando a sua tensão superficial é menor que a do substrato, espalha-se espontaneamente sobre a mesma, minimizando os defeitos nela existentes. A terceira teoria defende a existência de uma camada limite finita na interface composta por moléculas absorvidas, cuja constituição é diferente da do adesivo e do aderente [13].

Numa escala atómica pode-se referir a teoria da ligação química que atribui o mecanismo da adesão às forças químicas, nomeadamente pontes de hidrogénio, ligações covalentes, forças de van der Waals e interações ácido-base, dependendo da composição química da interface. Este fenómeno é observado quando se usam promotores de adesão, uma vez que ajudam a fixar o adesivo à superfície por reação química [2].

2.3 Tratamento de superfícies

O tratamento das superfícies metálicas é um procedimento bastante utilizado quando se pretende promover a adesão entre o metal e um outro material. É realizado antes da aplicação do adesivo, sendo possível a combinação de várias etapas. Entre elas destacam-se a limpeza da superfície utilizando um solvente ou outro químico, a remoção de material solto e o tratamento químico. No caso de nenhuma destas etapas ser suficiente pode-se optar pela aplicação de um primário.

A limpeza ou desengorduramento da superfície é bastante importante pois remove possíveis contaminações existentes, como óleos e marcas de dedos, assegurando ligações duradouras e fortes. Numa fase inicial, utiliza-se acetona, recorrendo-se posteriormente, caso seja necessário, a outros métodos como a colocação da amostra na presença de vapores que dissolvem a sujidade, a aplicação de um solvente por *spray* ou a realização de uma imersão da superfície metálica.

Após limpeza da superfície do substrato, remove-se a sujidade por meios mecânicos ou físicos sem alterar quimicamente a superfície. Efetua-se a remoção de pequenas partes do material

de origem utilizando técnicas como jato abrasivo (técnica mais comum) e lixagem, que promovem o aumento da área de contato.

No tratamento químico modifica-se a natureza química da superfície de forma a melhorar as qualidades de adesão. É efetuado depois da limpeza com solvente e em alguns casos apenas após a remoção de material solto na superfície.

Um primário, também chamado de promotor de adesão, é normalmente uma solução diluída num solvente orgânico, aplicada no aderente antes da colocação do adesivo, produzindo um filme que melhora a força de ligação entre as duas superfícies [14].

2.4 Promotores de adesão

Os promotores de adesão, também denominados agentes de acoplamento, apresentam uma estrutura que permite a ligação entre a resina fenol-formaldeído impregnada no papel *kraft* e a superfície do metal.

Estas substâncias atuam na interface entre um polímero orgânico e um substrato inorgânico, alterando-a química e fisicamente, provocando um aumento na adesão entre os dois materiais. Devido às várias diferenças entre esses materiais existe uma enorme dificuldade na formação de ligações fortes e coesas.

O mercado oferece uma grande variedade de promotores de adesão, destacando-se os silanos, silicones, compostos de titânio, zinconatos, amidas, imidas e polímeros de fosfatos, embora os primeiros apresentem resultados mais eficazes no que diz respeito à adesão [15].

2.4.1 Silanos

Os promotores de adesão mais estudados nas últimas três décadas são os silanos, mais exatamente os alcoxilanos. Estes possuem propriedades orgânicas e inorgânicas que reagem com o polímero e a superfície do substrato, dando origem a ligações duradouras [16].

A estrutura destes compostos químicos torna-os indispensáveis em diversos mercados e aplicações, nomeadamente adesivos, proteção de construções, cabos e tubulações, tintas e tratamento de metal, pigmentos e minerais inorgânicos para resinas orgânicas, termoplásticos e compósitos de borracha, isolamento com fibra de vidro e lã de vidro/mineral, entre outras [17].

A estrutura química mais comum dos silanos, representada na Figura 4, apresenta um átomo de silício no centro da molécula, grupos alcoxi - tipicamente metoxi ou etoxi - e grupos orgânicos - aril, alquil ou organofuncional [16].

Os grupos OR reagem com o substrato e a metade orgânica não hidrolisável (X) é compatível com a matriz polimérica. Esta metade da molécula do silano pode apresentar diferentes grupos

funcionais, sendo a sua escolha efetuada de acordo com o carácter reativo do polímero que se pretende utilizar. Na Tabela 3 apenas se apresentam os que são compatíveis com uma resina fenol-formaldeído, dado que este é o polímero utilizado na impregnação de papel *kraft* [18].

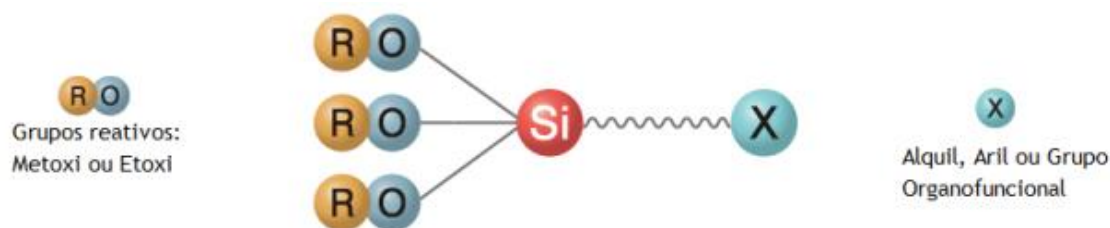


Figura 4: Estrutura química de um silano [1].

Tabela 3: Silanos disponíveis no mercado e respetivas compatibilidades com polímeros [18].

Grupo Funcional	Nome Químico	Polímero
Amina	Aminopropiltriethoxisilano	Acrílico, nylon, epoxi, fenólico, PVC, uretano, melaminas, borracha nitrílica
Diamina	Diaminopropiltrimetoxisilano	Acrílico, nylon, epoxi, fenólico, PVC, melaminas, uretanos, borracha nitrílica
Cloroalquil	3-Cloropropiltrimetoxisilano	Uretano, epoxi, nylon, fenólico, poliolefinas
Cloroalquil	3-Cloropropiltriethoxisilano	Uretano, epoxi, nylon, fenólicos, poliolefinas

O mecanismo de reação dos silanos com o substrato e o polímero envolve 4 etapas. A primeira é a hidrólise, seguindo-se a condensação, posteriormente a formação de ligações covalentes com a superfície do substrato e por último a reação com o polímero [3].

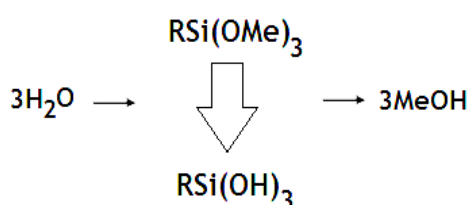


Figura 5: Reação de hidrólise nos silanos, exemplificada para um metoxisilano [3].

A hidrólise é uma etapa realizada antes da aplicação do silano na superfície metálica, efetuada na presença de água. A mistura destes reagentes conduz à formação de grupos silanol, ou seja, os grupos alcoxi presentes na extremidade da molécula que dão origem a grupos hidroxilo, tal como se observa na Figura 5. É importante garantir um número suficiente de grupos silanol na solução para que a adesão seja efetiva.

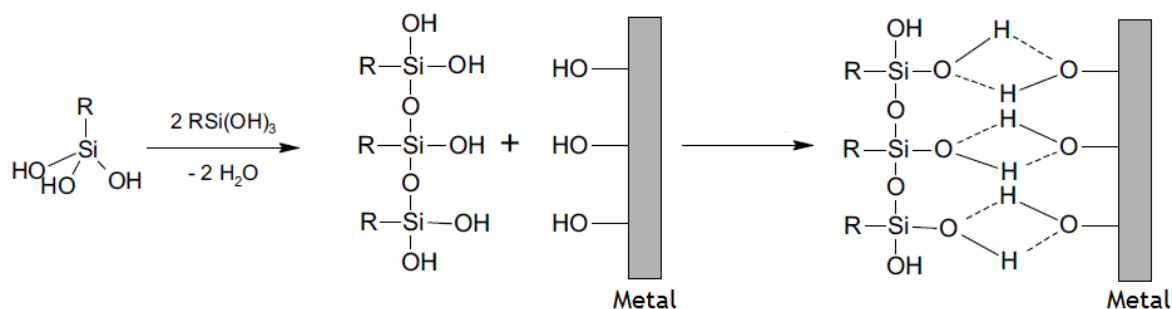


Figura 6: Condensação e posterior formação de pontes de hidrogénio [19].

Na segunda etapa, observado na Figura 6, ocorre a condensação dos grupos silanol em oligómeros, que reagem com a superfície do substrato inorgânico e formam pontes de hidrogénio com os grupos OH nela presentes. Deste modo, quanto maior for a formação de grupos silanol na hidrólise, mais extensa será a ligação entre o metal e o promotor de adesão [16, 19].

Após a secagem ou cura, efetuada a 110 °C e durante 15 minutos, as pontes de hidrogénio dão origem a ligações covalentes, libertando-se água, como observado na Figura 7. Os grupos silanol excedentes, isto é que não se unem à superfície do metal, ligam-se entre si [16].

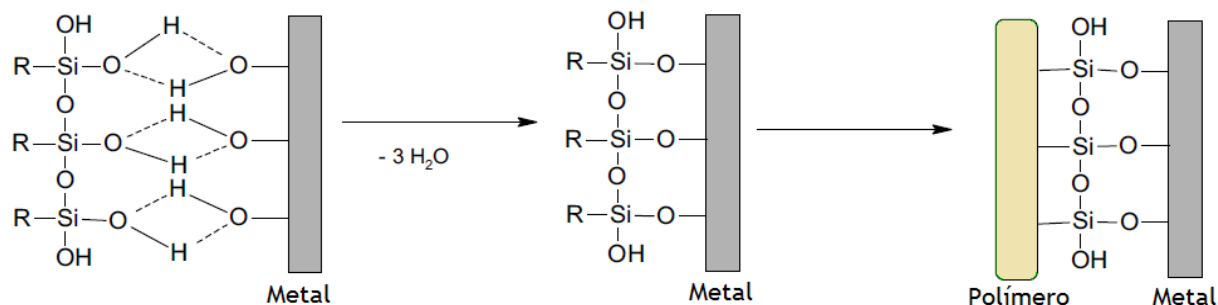


Figura 7: Polimerização [19].

Numa fase final, adiciona-se o polímero que se ligará covalentemente ao grupo funcional do silano. No entanto, esta ligação depende da compatibilidade de cada um dos grupos funcionais [3].

A estabilidade da solução de silano é influenciada por diversos parâmetros como o valor do *pH*, a natureza do grupo organofuncional, a concentração utilizada, entre outros. No entanto, o *pH* é o fator mais importante no processo de aplicação destas substâncias. A partir da Figura 8 pode-se observar a influência deste parâmetro na velocidade das reações de hidrólise e condensação, onde se verifica que nas condições mais ácidas ou muito básicas as velocidades de reação são elevadas, enquanto em condições neutras são lentas. Existe também uma zona, para *pH* próximo de 4, onde a reação de hidrólise é mais rápida e a condensação mais lenta. É

aí que, os grupos silanol são mais estáveis, pois é minimizada a ocorrência de condensação entre eles. Assim, a solução de silano deve apresentar um valor de *pH* dentro dessa gama, originando um filme bem estruturado, ou seja, com o número máximo de grupos OH e o maior número de ligações entre estes grupos e a superfície do substrato, evitando a união dos grupos silanol entre si [20].

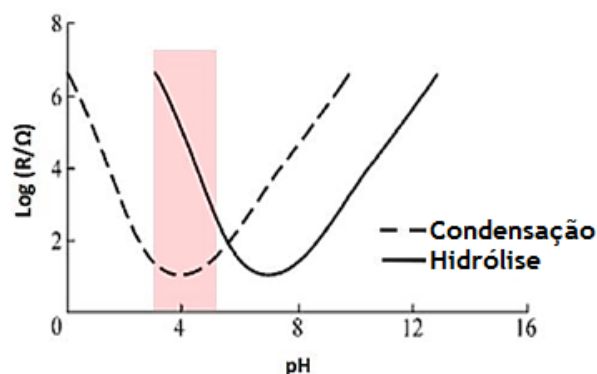


Figura 8: Velocidade das reações de hidrólise e condensação num silano típico [20].

No entanto, existem exceções, como os silanos cujo grupo funcional é amina. Neste caso, o *pH* da solução terá caráter básico.

Além do *pH*, o tempo de hidrólise também deve ser um parâmetro a ter em consideração, porque se for demasiado curto não se formarão grupos silanol suficientes para interagir com a superfície do substrato numa posterior condensação [20].

Os silanos podem ser aplicados de duas formas, como um primário - aplicado na superfície do substrato - ou como aditivo - incorporado no polímero [18].

O primário corresponde a uma solução de silano diluída, contendo entre 0,2 % a 2 % de silano. A restante solução é constituída por um solvente, normalmente um álcool, e uma pequena quantidade de água. Em alguns casos, dependendo do tipo de silano, pode ser simplesmente diluído em água, como é o caso das aminas. Posteriormente, para controlar o *pH* utiliza-se ácido acético, sendo este procedimento desnecessário nos aminosilanos, como referido anteriormente.

A aplicação da solução com o promotor de adesão é efetuada por pulverização ou mergulhando a amostra. Este pré-tratamento da superfície apresenta mais benefícios porque a proximidade dada pela camada limite permite que o efeito exercido pelo silano seja mais eficaz [15].

O agente de acoplamento quando utilizado como aditivo, torna-se um componente da matriz polimérica e reage com o substrato inorgânico, devendo assegurar-se uma boa dispersão do mesmo. Os silanos geralmente apresentam resultados eficazes quando as concentrações se encontram entre o 0,05 % e 1 % [16].

2.5 Outras alternativas

2.5.1 Adesivos para chumbo

Segundo Ebnesajjad, existem vários adesivos para chumbo, tais como epóxis, copolímeros de álcool vinílico e acetato de vinilo, poliacrilatos (carboxílico), poliuretanos, resinas epóxi-fenólicas, silicones, cianoacrilatos, entre outros [21].

2.5.2 Estireno Anidrido Maleico

Segundo uma patente de Krebs, Phelps e Tepera [7], um laminado resistente a raio X, com uma folha de chumbo no interior, apresenta a constituição representada na Figura 9.

Folha de <i>Overlay</i>
Folha de Papel Decorativo
Folha de Papel <i>Kraft</i>
Camada de Ligação
Folha de Chumbo
Camada de Ligação
Folha de Papel <i>Kraft</i>
Folha de Papel <i>Kraft</i>
Folha de Papel <i>Kraft</i>

Figura 9: Estrutura do termolaminado com uma folha de chumbo [7].

As camadas correspondentes à folha de *overlay*, papel decorativo e papel *kraft* constituem a estrutura tradicional de um termolaminado decorativo. As camadas de ligação têm como função promover a adesão entre o papel *kraft* e a folha de chumbo, sendo constituídas por DYLARK®, um copolímero de estireno anidrido maleico. Este apresenta forte adesão com a resina fenol-formaldeído impregnada no papel *kraft*, devido aos grupos carboxilo encontrados no anidrido maleico, e com a folha de chumbo, uma vez que a sua superfície interage com os grupos ácidos do copolímero. Segundo os autores, estas ligações promovem a produção de um termolaminado estável, submetido a uma temperatura de 151 °C e aproximadamente 69 bar, durante 20 minutos, na etapa da prensagem [7].

3 Descrição Técnica

A adesão do chumbo e do aço ao papel *kraft* é um fenómeno que ocorre ao nível da superfície. Desta forma, realizou-se uma análise SEM a cada um dos metais com o objetivo de caracterizar as superfícies, perceber possíveis ligações com a superfície do papel *kraft* e detetar as diferenças entre os mesmos. Esta última questão prende-se com o facto da Sonae Indústria possuir uma solução para a adesão do aço ao papel *kraft* em laminados magnéticos, e a mesma não resultar para laminados com chumbo. Seguidamente realizaram-se 4 abordagens diferentes apresentadas na Tabela 4, testadas para os dois metais.

Tabela 4: Abordagens aplicadas ao chumbo e ao aço.

Abordagem		
1. Colas	Poliuretano	Poliuretano A
		Poliuretano B
		Poliuretano C
	Resina Epóxi	
	Resina Acrílica	
2. Promotores de adesão (silanos)	Silano A (grupo funcional amina)	Solução com 2 %
		Aditivo na resina fenol-formaldeído
	Silano B (grupo funcional diamina)	Solução com 2 %
		Aditivo na resina fenol-formaldeído
		Solução com 2 % como aditivo na resina fenol-formaldeído
3. Copolímero de estireno e anidrido maleico	Granulado SMAD	
	Resina SMA	
4. Tratamento de superfície	Aplicação de NaOH a 10 %	
	Aplicação de CH ₃ COOH a 25 %	
	Lixagem	

A literatura apenas refere a utilização dos métodos 1 e 2 em superfícies metálicas, no entanto, estas abordagens foram aplicadas no metal e no papel, uma vez que a empresa apenas está preparada para a modificação da superfície do papel. Na maioria dos casos, o produto é usado como revestimento da superfície, embora, no caso dos silanos, também se tenha testado a sua aplicação como aditivo na resina fenol-formaldeído.

Os produtos utilizados na abordagem 1, nomeadamente o poliuretano A, a resina epóxi e a resina acrílica, encontravam-se em *stock* na empresa e correspondem ao tipo de matérias-primas que a literatura refere como bons adesivos para chumbo. Ambas foram aplicadas no papel e no metal, à exceção da resina epóxi, que devido à pouca quantidade existente em *stock*, apenas foi impregnada no papel. O poliuretano B foi desenvolvido no laboratório da empresa e apresentou uma boa adesão num teste manual, optando-se então por testar um poliuretano comercial que possuísse as mesmas características, o poliuretano C. Estes dois produtos, como são isentos de solventes, não necessitam de secagem e são aplicados apenas no papel. Observou-se que ocorria absorção do poliuretano B no papel *kraft*, não se verificando o mesmo para o poliuretano C, o que poderá ter algumas implicações. As propriedades principais destas cinco possíveis soluções encontram-se na *Tabela 5*.

Tabela 5: Principais características dos produtos utilizados na primeira abordagem efetuada.

<i>Nome do Produto</i>	<i>Tipo de Polímero</i>	<i>Viscosidade a 25°C (mPa.s)</i>	<i>pH</i>	<i>% Sólidos</i>	<i>Aplicações</i>
Poliuretano A	Base aquosa	≈400	≈9	≈33	Adesão a metal e plástico, melhoria da dureza e brilho, redução da viscosidade, entre outras.
Poliuretano B	Sem solventes; pré-polímero de poliuretano	6000	-	100	Colas e vernizes
Poliuretano C	Sem solventes; à base de poliuretano	Tixotrópico	-	100	Colagem de perfis metálicos, soleiras, elementos de betão e selagem de juntas.
Resina epóxi	Base aquosa	900 - 1500	-	38 - 42	Melhoria da resistência química e das propriedades de adesão.
Resina acrílica	Base aquosa	900 - 2500	≈3,5	≈50	Promover ligação em fibras de madeira e fibras de vidro.

No segundo método, os silanos utilizados, apresentados na Tabela 6, são os que contêm grupos amina, pois apresentam maior compatibilidade com a resina fenol-formaldeído. A solução com 2 % de silano é uma solução aquosa, na qual se mistura uma quantidade de silano correspondente a 2 % do volume de solução utilizado, e se procede posteriormente à agitação da mesma, aplicando-a de seguida. Estes compostos são também utilizados como aditivos na resina fenol-formaldeído, por adição direta ou por adição da solução que contém 2 % de silano em volume.

Tabela 6: Principais características dos silanos utilizados.

Nome do Produto	Ponto de fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Viscosidade a 20°C (mPa.s)	pH
Silano A	< -70	220	2	10,5 - 10,8
Silano B	< -20	140	≈6	10

No método 3, o granulado do copolímero de estireno e anidrido maleico, cujas principais características são apresentadas na Tabela 7, foi colocado entre o papel *kraft* e a folha de chumbo, sendo posteriormente prensado. Por sugestão do fornecedor, também se utilizou uma resina que contém o mesmo composto, apresentada na Tabela 8, para impregnar papel, como substituta da resina fenol-formaldeído.

Tabela 7: Características do granulado com alto teor de estireno anidrido maleico.

Nome do Produto	Densidade (kg.m ⁻³)	% SMA	Temperatura de Transição Vítrea (°C)
Granulado SMA	550	40	155 - 175

Tabela 8: Características da resina que contém estireno anidrido maleico.

Nome do Produto	Tipo de Polímero	Viscosidade a 20°C (mPa.s)	pH	% Sólidos	Aplicações
Resina SMA	Base aquosa	<1100	6 - 8	48 - 50	Ligação de fibras de vidro e fibras minerais. Em múltiplas aplicações pode substituir a resina fenol-formaldeído.

Uma última abordagem corresponde ao tratamento da superfície metálica, efetuando-se dois tratamentos químicos, um básico, com o intuito de criar mais grupos hidroxilo na superfície do chumbo e promover uma ligação mais eficaz com os grupos OH dos silanos, e um ácido, com o objetivo de aumentar a interação entre a superfície metálica e o papel *kraft* (pH ≈ 8). Além disso, recorreu-se ainda a um tratamento físico, no qual se modificou a superfície com uma lixa, criando um maior número de pontos de ancoragem para a resina impregnada no papel.

A elevada maleabilidade do chumbo é um fator que proporciona uma maior dificuldade na busca de uma solução, uma vez que, comparativamente com o aço, apresenta uma maior facilidade de descolagem num teste manual, ou seja, é perfeitamente dobrável, o que permite uma quebra do laminado e uma maior facilidade de separação. Como atualmente este é o único teste existente para o efeito, testes de descolagem foram efetuados neste âmbito. Além disso,

realizou-se também o teste da água em ebulição para determinar o grau de delaminação das amostras, conforme descrito a seguir.

3.1 Análise de microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A análise SEM é um tipo de microscopia eletrónica em que a amostra é irradiada com um feixe de eletrões, permitindo obter imagens com uma aparência tridimensional característica, numa escala nanométrica, sendo possível avaliar a estrutura superficial da mesma [5].

O exame SEM foi realizado, no Centro de Materiais da Universidade do Porto, utilizando o microscópio eletrónico de varrimento ambiental, de alta resolução (*Schottky*): Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

O recurso a este método teve como objetivo visualizar essencialmente a superfície do chumbo e do aço, procurando caracterizar a sua morfologia e perceber a sua influência na adesão ao papel *kraft*.

3.2 Formulação da mistura a impregnar

A impregnação de papel *kraft* é realizada com resina fenol-formaldeído sem aditivos. Nos diversos testes efetuados, uma das abordagens consistiu na adição de um silano à resina fenol-formaldeído, o silano A ou o B. Estas substâncias correspondem respetivamente a um silano com grupos amina e a um silano com grupos diamina.

A quantidade de silano adicionada foi 1 % do volume de resina utilizado, procedendo-se posteriormente à mistura dos dois componentes por agitação. A lenta miscibilidade dos silanos na resina fenol-formaldeído requereu a utilização de um banho ultrassons, apresentado na Figura 10, para uma melhor e mais rápida homogeneização da solução. Além disso, com o mesmo objetivo e por sugestão do fornecedor, testou-se numa primeira fase efetuar a hidrolisação do silano, nomeadamente o silano B. Assim, preparou-se uma solução constituída por 98 % em volume de água destilada e 2 % em volume deste silano, adicionando-a à resina fenol-formaldeído numa quantidade de 1 % em volume de resina utilizado.



Figura 10: Banho de ultrassons.

3.3 Método de impregnação e análise

3.3.1 Método de impregnação

A nível laboratorial, a impregnação do papel é realizada com rolos esponjosos que permitem espalhar o conteúdo de resina e incorporá-lo na estrutura porosa do papel de forma homogênea, tal como se observa na Figura 11 [5].

Quando se efetua a impregnação de papel seco, a resina é aplicada em ambas as faces, no entanto, quando o objetivo é apenas aplicar um revestimento, utiliza-se papel *kraft* impregnado industrialmente com resina fenol-formaldeído, e a solução que se pretende usar como revestimento apenas é impregnada em um dos lados. Posteriormente, a folha de papel é seca, sendo para isso colocada numa gaveta específica que entra num secador, como se visualiza na Figura 12. Este processo é realizado a 1200 rpm, a uma temperatura e tempo determinados pelo utilizador, tendo em conta o tipo de resina e o seu teor pretendido. As condições de secagem foram determinadas iniciando-se sempre o processo com 140 °C e 60 segundos, exceto para a resina epóxi e acrílica, pois experiências anteriores indicavam as temperaturas apresentadas na Tabela 9, otimizando-se apenas o tempo. Consoante os valores de RC e VC obtidos, modificaram-se tempos e temperaturas até se obterem valores ótimos, permitindo concluir que as condições de secagem aconselháveis para cada um dos produtos são as representadas na Tabela 9. No desenvolvimento desta tese de mestrado, as folhas de papel *kraft* impregnadas tinham as mesmas dimensões que uma folha A4, sendo depois cortadas no tamanho necessário para preparar os provetes.

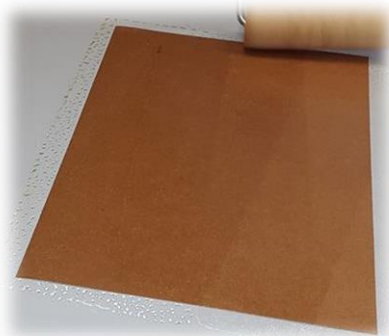


Figura 11: Impregnação de papel kraft seco.



Figura 12: Secador (à esquerda) e respetiva gaveta com papel kraft (à direita).

A aplicação dos produtos no metal foi realizada com um pincel que permitiu espalhar a resina/solução na superfície metálica. A amostra foi posteriormente seca na estufa a uma temperatura e tempo definidos consoante o tipo de resina/solução, como apresentado na Tabela 9. As mesmas poderiam apresentar dois tamanhos:

- 4 cm x 9 cm: preparação de dois provetes para testes de descolagem com uma largura de 2 cm cada e comprimento de 9 cm;
- 5 cm x 5 cm: preparação de provetes para o teste da água em ebulição.

Tabela 9: Condições de secagem utilizadas para cada um dos produtos, na impregnação do papel e aplicação no metal, após a aplicação do produto.

Nome do Produto	Impregnação do papel		Aplicação no metal	
	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
Poliuretano A	140	60	140	60
Resina epóxi	100	50	-	-
Resina acrílica	130	60	130	90
Solução com 2 % de silano A	100	240	100	120
Solução com 2 % de silano B				
Resina fenol-formaldeído + silano A	150	45	-	-
Resina fenol-formaldeído + silano B	150	50	-	-
Resina fenol-formaldeído + silano B (Após hidrolisação)				
Resina SMA	140	50	-	-

A impregnação dos poliuretanos B e C não necessitam de secagem pois são isentos de solventes. Deste modo, após a sua impregnação procede-se à prensagem, não se efetuando testes para determinar conteúdo de resina, percentagem de voláteis, percentagem do fluxo de resina em excesso ou tempo de cura. Embora estes parâmetros se apresentem bastante relevantes a nível industrial, inicialmente apenas se pretende avaliar o grau de adesão destes compostos. Se os resultados se mostrarem promissores, um trabalho futuro seria encontrar uma alternativa para a avaliação destes critérios neste tipo de resinas.

As restantes amostras de papel *kraft* impregnado/revestido, com gramagem de 160 g·m⁻², devem-se encontrar dentro das seguintes especificações:

- % Teor de resina (*RC - Resin Content*): 31 - 33
- % Teor de compostos voláteis (*VC - Volatile Content*): 7,4 - 8,4
- % Fluxo de resina em excesso (*Flow*): 3 - 8
- Tempo de cura: a resina fenol-formaldeído apresenta valores entre os 4 e os 7 minutos, no entanto, como são utilizadas diferentes resinas este tempo pode ser variável.

3.3.2 Determinação do teor de resina

A percentagem de *RC* refere-se ao teor global de mistura que é incorporada no papel *kraft*, considerando compostos voláteis e não voláteis, durante a impregnação do mesmo. Pode ser determinado de duas formas:

1. Medição da massa da folha de papel *kraft* seca e após secagem na estufa - % *RC*₁;
2. Após impregnação, corte de uma rodela de papel *kraft* impregnado, com um diâmetro de 11,3 cm e medição da sua massa - % *RC*₂.

O cálculo da percentagem de conteúdo de resina é dado pela equação (1), independentemente do método utilizado:

$$\% RC = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

em que m_1 e m_2 (g) representam as massas antes e após a impregnação. Os valores obtidos nos dois métodos são bastante próximos, contudo, como a impregnação é realizada manualmente, não é possível garantir um espalhamento completamente homogéneo da mistura de impregnação, sendo uma das limitações e foco de possíveis erros no desenvolvimento do trabalho [5].

3.3.3 Determinação do teor de voláteis

A percentagem de *VC* consiste no conteúdo de compostos voláteis existentes no papel *kraft* após impregnação, sendo determinado com o auxílio de uma rodela de 11,3 cm cortada no método 2 referido no cálculo da percentagem de *RC*. Esta rodela é colocada numa estufa a 150°C e durante 5 minutos, sendo medida novamente a sua massa após este tempo. A equação (2) permite determinar o valor desta especificação:

$$\% VC = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

onde m_3 é a massa da rodela cortada após a secagem na estufa.

Quando a % *RC* e a % *VC* se encontram fora das especificações desejadas otimizam-se as condições de secagem após impregnação, mais precisamente o tempo ou temperatura, ou aplica-se uma quantidade superior ou inferior de resina [5].

3.3.4 Determinação do fluxo de resina em excesso

O fluxo de resina em excesso representa a quantidade de resina que flui para o exterior durante a prensagem dos termolaminados. No caso do papel *kraft*, são cortadas 9 amostras circulares de papel impregnado, que são pesadas e prensadas a 150 °C durante 5 minutos, numa pequena prensa visível na Figura 13 à esquerda.

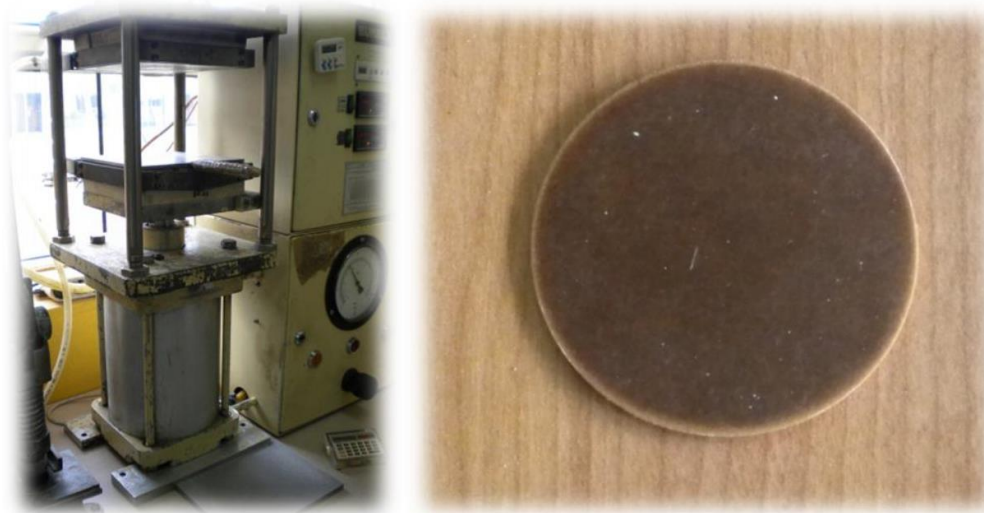


Figura 13: Prensa utilizada na determinação da % flow (à esquerda) e rodela termolaminada obtida (à direita) [5].

Após a prensagem, o conteúdo excedentário é raspado das bordas da rodela e a mesma é pesada. A percentagem de fluxo de resina em excesso é calculada através da equação (3):

$$\% \text{ Flow} = \frac{m_4 - m_5}{m_4} \times 100 \quad (3)$$

em que m_4 e m_5 correspondem, respetivamente, às massas do conjunto de amostras circulares antes da prensagem e depois, após retirar o excedente [5].

3.3.5 Determinação do tempo de cura

O tempo de cura da resina impregnada no papel é determinado através de um equipamento denominado *Werzalit*, Figura 14, que mede a dureza de uma amostra retangular 9,6 cm x 6 cm durante a rotação, num banho de óleo de silicone que se encontra à temperatura a que se realiza a prensagem, que na maioria dos casos é 140 °C.



Figura 14: Equipamento Werzalit utilizado no tempo de cura (à esquerda) e provete usado nestas determinações (à direita).

O resultado é uma representação gráfica, como se pode observar na Figura 15, que nos indica o tempo que a amostra demora a atingir 95 % da dureza máxima registada no ensaio, ao que corresponde o tempo de cura.

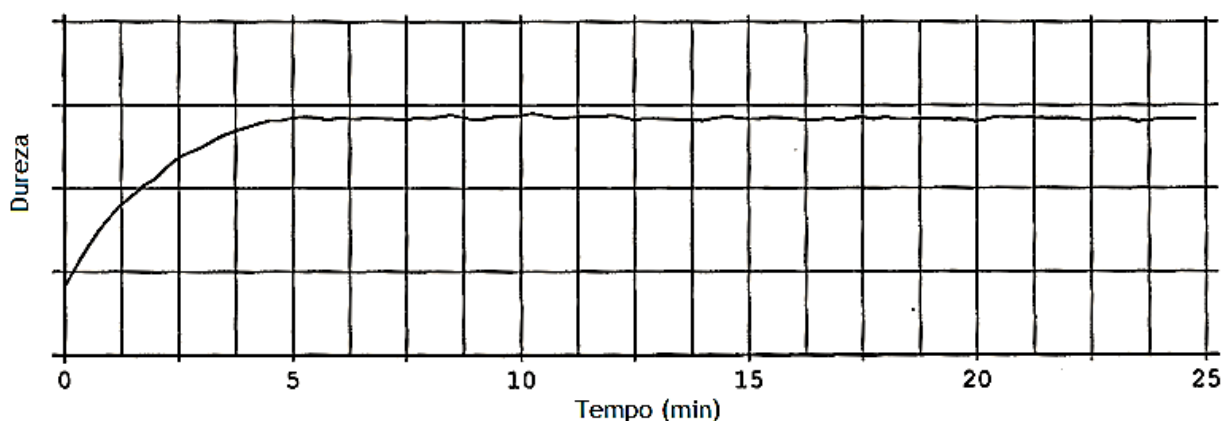


Figura 15: Exemplo de uma representação gráfica da dureza obtida num equipamento Werzalit.

3.4 Tratamento de superfície

O tratamento de superfície químico foi efetuado de igual forma para o ácido e para a base. O ácido utilizado foi ácido acético 25 % e a base corresponde a NaOH 10 %.

Num gobelé verteu-se o produto que se pretendia utilizar até uma altura considerável e mergulhou-se completamente as amostras de 4 cm x 9 cm e 5 cm x 5 cm. Após uma hora, o metal foi retirado do gobelé, limpo com água destilada e posteriormente seco.

O tratamento físico consistiu apenas na utilização de uma lixa comercial que permitiu criar rugosidades na superfície metálica. Este processo é bastante superficial, não se verificando a rutura do metal se efetuar a lixagem numa folha de chumbo com espessura de 0,5 mm.

3.5 Produção de termolaminados de alta pressão

Após a impregnação do papel *kraft*, procede-se à prensagem, um processo de cura térmica que permite obter o HPL.

Numa primeira fase, formam-se as cargas de HPL como observado na Figura 16.

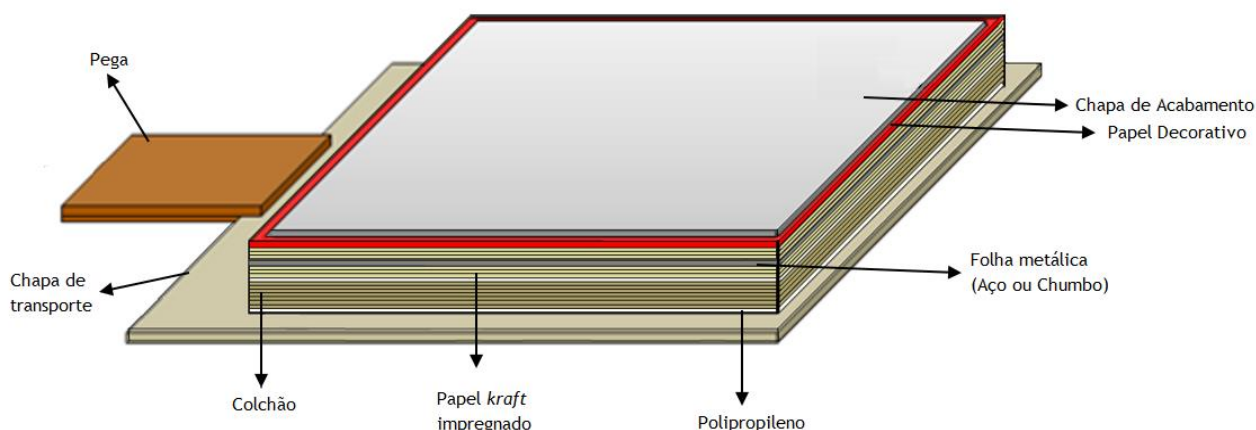


Figura 16: Preparação do HPL para posterior prensagem (adaptado de [22]).

Inicialmente, sobre a chapa de transporte é colocado um colchão (constituído por aproximadamente 10 folhas de papel *kraft* seco 50 cm x 50 cm) com o objetivo de proporcionar uma transferência de calor gradual, impedindo choques térmicos na carga durante a prensagem. Sobre o colchão dispõem-se folhas de papel *kraft* impregnadas industrialmente, correspondendo a última à folha de papel *kraft* que contém a amostra que se pretende testar. Caso esta folha contenha apenas o revestimento da amostra, essa mesma face deve ficar virada para cima, sobre a qual pousará a folha metálica de aço ou chumbo. Como as folhas impregnadas têm dimensões de uma folha A4 (21,0 cm x 29,7 cm) recortaram-se “janelas” no papel *kraft* 50 cm x 50 cm de forma a incorporar as amostras impregnadas. Por cima do metal são colocadas novamente folhas de papel *kraft* impregnadas industrialmente. Por fim sobrepõe-se uma folha de papel decorativo e uma chapa de acabamento que conferirá o aspeto desejado ao HPL. A “sandwich” repete-se sobre a outra parte da chapa mas de forma invertida, assegurando sempre que a amostra que se pretende analisar, no caso de se tratar de um revestimento, deve ter a face que o contém virada para a folha metálica.

De referir ainda que entre todos estes componentes (chapa de transporte, colchões, termolaminados e chapas de acabamento) é colocada uma folha de polipropileno de forma a

proteger as chapas de transporte e a possível migração de resina para os colchões de uns termolaminados para os outros durante o processo de cura.

Uma vez completa a carga que se pretende prensar, esta é transportada com a chapa de transporte para os pratos da prensa, observada na Figura 17, iniciando-se o processo de prensagem.



Figura 17: Prensa laboratorial para produção de termolaminados decorativos de alta pressão [5].

A prensagem é efetuada a 140 °C e a uma pressão de 90 bar, sendo constituída por duas fases, uma de aquecimento e outra de arrefecimento. O tempo de aquecimento é variável consoante a carga inserida, como se pode constatar na Tabela 10, e o tempo de arrefecimento é de 15 minutos, sendo realizado com o auxílio de um circuito fechado de água.

Tabela 10: Tempos de aquecimento na prensagem de HPL [5].

<i>Nº Termolaminados</i>	<i>Nº krafts por termolaminado</i>	<i>Nº krafts total</i>	<i>Nº chapas de acabamento</i>	<i>Tempo de cozimento (min)</i>
Norma estipulada				
4	4	16	2	22
6	4	24	3	26

Contudo, existem exceções, como é o caso da prensagem de amostras que contêm resina acrílica ou granulado de estireno anidrido maleico. A resina acrílica é efetuada a 150 °C por indicação do fornecedor. Relativamente ao granulado de SMA, são colocadas 3 g de produto

entre as folhas de papel *kraft* e o chumbo, e a prensagem é realizada a 170 °C porque a temperatura de transição vítrea encontra-se entre os 155 °C e os 175 °C.

3.6 Avaliação dos termolaminados de alta pressão (HPL)

Após produção dos termolaminados é necessário verificar se cumprem os requisitos necessários à sua comercialização. Deste modo, são submetidos a alguns testes de forma a avaliar a sua estabilidade e se as características pretendidas não são prejudicadas. Numa primeira avaliação analisa-se a consistência dos laminados, em termos de delaminação, isto é, verificar se é possível a sua decomposição nas várias folhas constituintes. De seguida, são efetuados testes de água em ebulição, já estipulados e mecanizados a nível interno (EN 438-2), com o intuito de verificar como os laminados resistem e se comportam em condições extremas de temperatura e humidade [5].

Além disso, serão realizados testes de descolagem, pois, como já referido, o único teste usado para verificar a adesão do metal ao papel era um teste manual no qual não era possível quantificar a força necessária para separar os dois componentes.

3.6.1 Teste de água em ebulição

O teste de água em ebulição avalia o aumento da massa e espessura dos provetes, bem como qualquer mudança na sua aparência. Contudo, neste projeto apenas foi analisada a aparência porque o objetivo é verificar se o papel *kraft* e a folha metálica mantêm a adesão inicial depois de sujeitos a condições extremas de temperatura e humidade.

O procedimento aplicado foi o seguinte:

1. Corte de três provetes de 5 cm x 5 cm do laminado;
2. Imersão dos provetes num gobelé com água em ebulição durante 120 minutos;
3. Após esse tempo, arrefecimento em água fria durante 5 minutos;
4. Secagem dos provetes;
5. Avaliação após 24 horas.

A classificação dos provetes segunda a norma EN 438-2 divide-se em 5 graus, atribuindo-se o primeiro quando se observa delaminação ou bolhas, o 2º, 3º ou 4º a mudanças no brilho ou cor e o quinto sempre que não é visível nenhuma alteração. No entanto, como a mudança de brilho ou cor não são relevantes para o trabalho em questão, apenas será realizada a avaliação em dois graus [23]:

1. Observação de delaminação e/ou bolhas.
2. Não existem mudanças visíveis.

3.6.2 Teste de descolagem

Os testes de descolagem são realizados num equipamento constituído por duas garras ligadas a um dinamómetro, Mecmesin BFG 1000N - Figura 18 (à esquerda). Este sistema é monitorizado por *software*, *Emperor Life*, que regista a força em função do tempo, sendo a velocidade utilizada constante e igual a 5 mm/min. Os provetes apresentam 2 cm de largura e 9 cm de comprimento, sendo 3 cm correspondentes à zona onde o laminado e a folha metálica se encontram unidos.

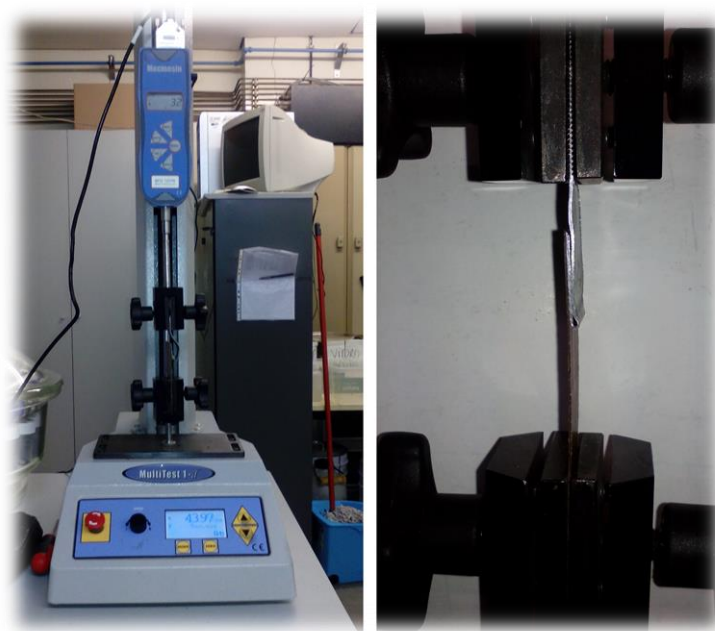


Figura 18: Equipamento utilizado nos testes de tensão (à esquerda) e respetivas garras e provete (à direita).

A elevada maleabilidade do chumbo dificultou a obtenção de resultados coerentes, uma vez que a colocação do provete como na Figura 18 (à direita) revela um aumento brusco na força necessária para separar a folha de chumbo do laminado, verificando-se posteriormente uma diminuição igualmente brusca até um valor aproximadamente constante ao longo do tempo. Observou-se que esse valor se atingia no momento em que a folha de chumbo se encontrava numa posição estável durante a separação. Deste modo, preparou-se o provete com a forma apresentada na Figura 19, antes de efetuar o teste, obtendo-se efetivamente os valores que correspondem à força necessária para separar os dois materiais. Seguidamente, colocou-se o provete entre as garras, utilizando uma pequena placa para o laminado não quebrar, e observou-se o comportamento do provete até a

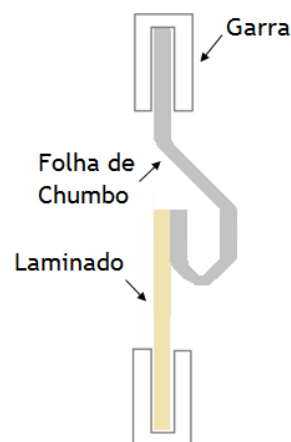


Figura 19: Esquema de montagem para o teste de descolagem.

separação total. Este tipo de teste foi apenas realizado para o chumbo porque o aço não apresenta maleabilidade suficiente para executar o ensaio como apresentado na Figura 19.

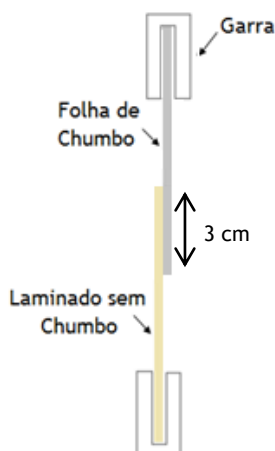


Figura 20: Esquema de montagem para o teste de tensão tangencial.

Além do teste de descolagem referido, realizou-se um outro em que era exercida uma tensão tangencial, como apresenta a Figura 20. No entanto, verificou-se que este não poderia ser aplicado uma vez que a tração promovia o estiramento do chumbo e consequentemente a sua quebra, devido à sua elevada ductilidade. Algumas vezes também se verificou a quebra do papel ou o deslizamento do provete em relação à garra, não sendo possível medir efetivamente a força efetuada, quer no chumbo ou no aço. Estes acontecimentos ocorrem provavelmente devido ao comprimento da zona onde o laminado e a folha metálica estão unidos (3 cm), o que é uma distância de separação um pouco grande tendo em conta o tipo de teste. No entanto, um comprimento menor originaria um erro de medição elevado, pelo que se optou por não realizar esta análise.

4 Discussão de Resultados

4.1 Análise de microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

As imagens obtidas na análise SEM para a superfície dos metais encontram-se na Figura 21.

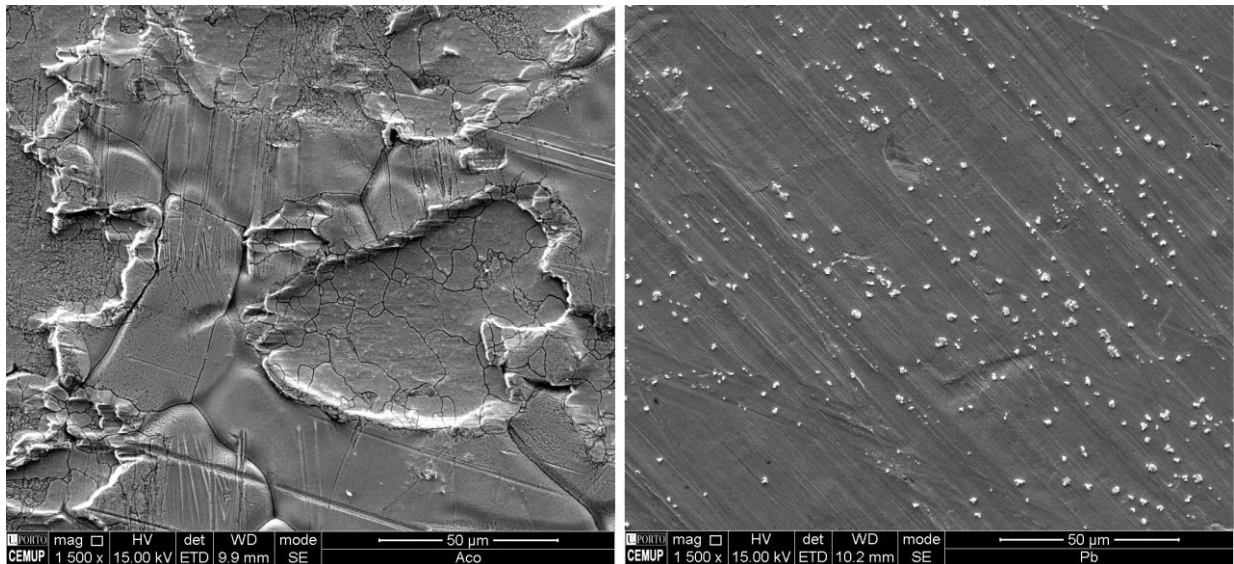


Figura 21: Superfícies do aço (à esquerda) e do chumbo (à direita).

A superfície do aço apresenta uma maior rugosidade em relação à superfície do chumbo, podendo esse ser um dos motivos para uma maior dificuldade na adesão do Pb ao papel *kraft*. Observa-se também algumas agregações na superfície do chumbo (pontos brancos), que através de uma análise elementar se constatou serem constituídas essencialmente por carbono, oxigênio e chumbo, como se pode verificar na Figura 22.

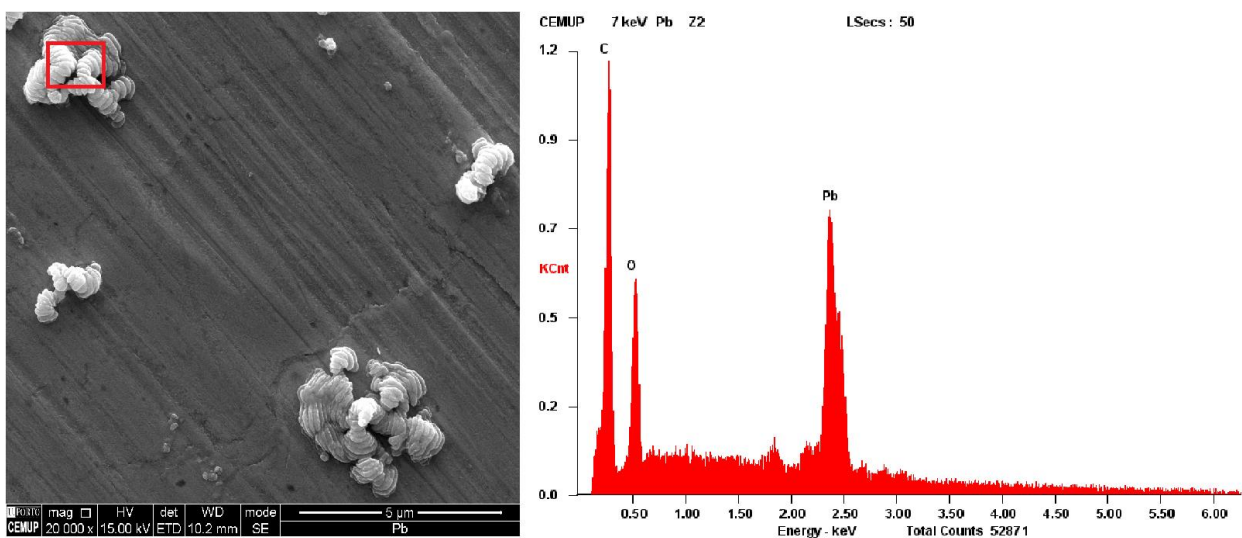


Figura 22: Superfície do chumbo com foco nas substâncias nela existentes (à esquerda) e respectiva análise elementar (à direita).

A presença destes elementos sugere a formação de carbonato de chumbo devido ao contacto com dióxido de carbono existente na atmosfera. Neste caso, uma possível limpeza/tratamento da superfície contribuiria para a remoção destes depósitos e talvez uma melhoria na adesão. Posteriormente, pode efetuar-se uma nova análise SEM de forma a verificar as mudanças que ocorrem na superfície [6].

4.2 Impregnação de papel *kraft*

Na Tabela 11 encontra-se o resumo dos valores obtidos na caracterização do papel utilizado na preparação das amostras posteriormente sujeitas a testes de descolagem. As cinco primeiras amostras apresentam dois valores para a percentagem de conteúdo de resina, % RC , sendo a % RC_2 o conteúdo de resina no papel impregnado e a % RC_3 o conteúdo de resina/mistura adicional após aplicação do revestimento no papel impregnado. A sexta amostra apresenta apenas um valor para RC_2 uma vez que não lhe é aplicado nenhum revestimento. Por fim, as três últimas amostras mostram a percentagem de teor de resina mais o aditivo no papel impregnado, % RC_4 .

Tabela 11: Caracterização das folhas de papel *kraft* impregnadas.

Resina / Mistura	% RC ₂	% RC ₃	% RC ₄	% VC	% Flow	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (s)
Poliuretano A	33,47	9,23	-	9,62	8,25	140	6,3
Resina epóxi	33,47	14,18		8,36	10,30		2,8
Resina acrílica	33,47	12,92		7,38	3,27	150	2,5
Solução com 2 % de silano A	31,44	2,14		8,55	0,77	140	4,0
Solução com 2 % de silano B	31,44	2,14		7,69	0,76		3,8
Resina SMA	32,62	-		8,15	8,02		1,8
Resina fenol-formaldeído + Silano A	-	-	38,91	7,78	14,53		4,8
Resina fenol-formaldeído + Silano B			31,64	8,66	9,21		1,8
Resina fenol-formaldeído + Silano B (Após hidrolisação)			39,85	7,66	12,54		3,8

Por observação dos resultados verifica-se que os valores da % RC_2 para as folhas impregnadas industrialmente estão um pouco acima do estipulado (31 - 33 %), facto explicado pela exposição do papel à humidade atmosférica. Relativamente às misturas da resina fenol-formaldeído com o silano A e o B (após hidrolisação), observa-se uma % RC_4 acima do especificado, possivelmente originada pela contribuição do teor de sólidos do aditivo, uma vez que o valor obtido para o teor de voláteis se encontra dentro do intervalo estipulado. Este fator influenciou a percentagem de fluxo de resina, que se encontra diretamente relacionada com o conteúdo de resina.

4.3 Produção de termolaminados de alta pressão (HPL)

Todas as alternativas enunciadas permitiram a produção de um laminado que pudesse ser submetido à avaliação referida anteriormente, à exceção do laminado com o copolímero de estireno e anidrido maleico granulado. Após a prensagem a 170 °C, verificou-se que não ocorreu a adesão, observando-se que o granulado ainda se encontrava em estado sólido, promovendo a degradação do papel *kraft*, como visível na Figura 23.



Figura 23: Laminado com chumbo após prensagem com estireno anidrido maleico granulado no interior e remoção manual do papel kraft. É visível o granulado de SMA aplicado (zona amarela) e resíduo de papel kraft degradado nessa mesma região (zona castanha).

Desta forma, assumiu-se que, devido às elevadas temperaturas que seriam necessárias para a fusão do composto, de modo a permitir a adesão, esta seria uma opção a excluir.

4.4 Avaliação dos termolaminados de alta pressão (HPL)

4.4.1 Teste da água em ebulição

Com base nos graus de caracterização descritos na secção 3.6.1 construiu-se a Tabela 12 com a classificação das amostras de chumbo e de aço, referenciando o substrato onde o produto foi aplicado, isto é, se a aplicação foi realizada no papel ou no metal. Contudo, adicionou-se um grau à caracterização anterior, o grau zero, que corresponde a uma descolagem total da amostra após o teste. Para cada uma das alternativas testadas, prepararam-se três provetes para o aço e apenas um para o chumbo, devido à quantidade de matéria-prima existente. Face à ausência de reprodutibilidade dos resultados apresentados na Tabela 12, para o chumbo, é realizada posteriormente uma comparação com os valores obtidos no teste de descolagem.

Tabela 12: Caracterização dos laminados com chumbo e dos laminados magnéticos para o teste de água em ebulição, correspondendo o grau zero à descolagem total, o grau um à existência de delaminação e o grau dois à não existência de alterações.

Nome do produto	Chumbo		Aço	
	<i>Substrato de impregnação/ tratamento</i>	<i>Classificação (Grau)</i>	<i>Substrato de impregnação/ tratamento</i>	<i>Classificação (Grau)</i>
Poliuretano A	Papel	0	Papel	1
	Chumbo	2	Aço	2
Poliuretano B	Papel	1	Papel	1
Poliuretano C	Papel	2	Papel	2
Resina epóxi	Papel	1	Papel	1
Resina acrílica	Papel	1	Papel	2
	Chumbo	1	Aço	1
Solução com 2 % Silano A	Papel	1	Papel	0
	Chumbo	1	Aço	1
Solução com 2 % Silano B	Papel	2	Papel	2
	Chumbo	1	Aço	2

Resina fenol-formaldeído + Silano A	Papel	2	Papel	2
Resina fenol-formaldeído + Silano B	Papel	2	Papel	2
Resina fenol-formaldeído + Silano B (após hidrolisação)	Papel	2	Papel	2
Resina SMA	Papel	1	Papel	0
Superfície tratada com NaOH	Chumbo	1	Aço	1
Superfície tratada com CH ₃ COOH	Chumbo	0	Aço	1
Superfície tratada com NaOH + papel com solução 2 % de Silano A	Chumbo	1	Aço	2
Superfície lixada	Chumbo	2	Aço	2
Papel <i>kraft</i> impregnado industrialmente	-	1	-	2

Analisando a caracterização das amostras com chumbo, verifica-se que a resina de poliuretano de base aquosa (Poliuretano A) impregnada no papel e o tratamento da superfície com ácido acético não constituem boas soluções, apresentando piores resultados que as amostras que contém apenas papel *kraft* impregnado industrialmente.

Verifica-se que os produtos que apresentam melhores resultados são os silanos e as resinas de poliuretano. Relativamente aos primeiros, a utilização destes compostos como aditivos na resina fenol-formaldeído promove uma boa adesão, contudo, as soluções aquosas com 2 % de silano não apresentam resultados satisfatórios, quer na sua aplicação no metal, quer na impregnação do papel com a solução que contém o silano A. Quanto às resinas de poliuretano,

observou-se que o poliuretano A aplicado no metal e o poliuretano C constituem possíveis soluções. Contudo, o poliuretano B, cujos resultados iniciais potenciaram a aquisição do C, apresenta delaminação nas amostras. Além destas soluções, evidenciou-se uma boa adesão na amostra cuja superfície possuía alguma rugosidade, conferida por lixagem, demonstrando uma possível criação de pontos de ancoragem entre o relevo provocado pela lixa e a resina fenol-formaldeído.

Todos os restantes produtos testados assumem um mau desempenho, idêntico ao do papel *kraft* impregnado industrialmente, não sendo considerados como possíveis soluções para o desafio em questão.

Na Tabela 12, verifica-se que o aço apresenta, relativamente ao chumbo, uma maior variedade de soluções aceitáveis, entre as quais se realça o papel *kraft* impregnado industrialmente, uma vez que é o mais económico e fácil de aplicar pela empresa.

Face aos resultados obtidos na adesão do papel *kraft* impregnado industrialmente ao aço, produziu-se um termolaminado com dimensões de 50 cm x 50 cm tendo como objetivo a reprodutibilidade da adesão na totalidade da área, analisando-se três provetes no centro e outros três na extremidade. Após o teste de água em ebulição, observou-se que ocorreu delaminação dos provetes correspondentes à extremidade, excluindo assim esta opção.

4.4.2 Teste de descolagem

O resultado do teste descrito na secção 3.6.2 é apresentado na forma de gráfico, representando-se a força necessária, para separar o metal do laminado, em função do tempo, como mostra a Figura 24. Os valores da Tabela 13 foram obtidos através dos gráficos anexados em Anexo 1, que apresentam curvas com formas distintas devido à elevada maleabilidade do chumbo. Neste caso, apenas foram considerados os valores relativos ao patamar atingido no ensaio para o cálculo da força média.

Testaram-se dois provetes para cada uma das alternativas, porém, nos casos em que a adesão era reduzida, no manuseamento do provete, o mesmo separava-se, não sendo possível efetuar o teste.

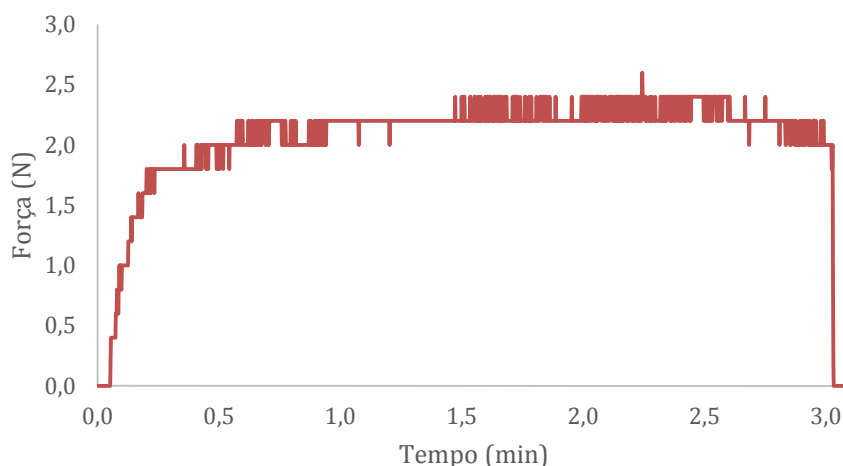


Figura 24: Representação gráfica obtida no teste de descolagem.

A Tabela 13 apresenta os valores médios da força necessária para ocorrer separação entre o papel *kraft* e a folha de chumbo (F_m), em que F_1 e F_2 correspondem à força para separar o papel *kraft* da folha de chumbo no ensaio 1 e 2, respectivamente.

Tabela 13: Resultados obtidos para o chumbo no teste de descolagem.

Nome do produto	Substrato de impregnação/tratamento	F_1 (N)	F_2 (N)	F_m (N)
Resina acrílica	Papel	Descolou ao manusear		-
	Chumbo			
Solução com 2 % Silano A	Papel	Descolou ao manusear		-
	Chumbo			
Solução com 2 % Silano B	Papel	Descolou ao manusear		-
Superfície tratada com NaOH + papel com solução 2 % de Silano A	Chumbo	Descolou ao manusear	1,4	1,4
Resina SMA	Papel	1,4	1,8	1,6

Superfície tratada com NaOH	Chumbo	1,6	Descolou ao manusear	1,6
Resina epóxi	Papel	Descolou ao manusear	1,7	1,7
Papel <i>kraft</i> impregnado industrialmente	-	Descolou ao manusear	1,8	1,8
Poliuretano B	Papel	2,5	1,5	2,0
Solução com 2 % Silano B	Chumbo	2,2	Descolou ao manusear	2,2
Resina fenólica + Silano A	Papel	3,6	3,1	3,4
Poliuretano A	Papel	5,1	2,1	3,6
Superfície tratada com CH ₃ COOH	Chumbo	6,6	4,0	5,3
Resina fenólica + Silano B	Papel	9,5	1,6	5,6
Poliuretano C	Papel	6,7	5,2	6,0
Poliuretano A	Chumbo	7,1	6,8	7,0
Resina fenólica + Silano B (Após hidrolisação)	Papel	10,8	14,1	12,5
Superfície lixada	Chumbo	21,3	22,2	21,8

Analisando os resultados obtidos e comparando-os com os do teste de água em ebulição, verifica-se que na maioria são concordantes, existindo três exceções.

Uma delas corresponde à impregnação no papel da solução com 2 % de silano B, cujos provetes para o teste de descolagem separaram-se no manuseamento, embora após o teste da água em ebulição a adesão se mantivesse. Contudo, nesse teste, como já referido, apenas se efetuou a análise de um provete.

As outras duas exceções, a impregnação do poliuretano de base aquosa e o tratamento da superfície com ácido acético, apresentaram resultados contrários aos expostos no parágrafo

anterior, demonstrando um bom desempenho no teste de descolagem, embora o mesmo não tenha sido verificado no teste de água em ebulição. Mais uma vez a comparação dos resultados pode ser condicionada pelo facto de se ter analisado apenas um provete.

Visualizando a Tabela 13, é perceptível que existem alternativas menos eficientes que a utilização de apenas papel *kraft* impregnado industrialmente, optando-se por excluí-las automaticamente do leque de possíveis soluções a aplicar.

O poliuretano B não evidencia ser uma solução muito eficaz uma vez que a força necessária para separar o laminado da folha de chumbo não é muito superior à obtida para um laminado *standard* (laminado com folha de papel *kraft* impregnada industrialmente). O mesmo se pode referir no que diz respeito à impregnação do papel com resina fenol-formaldeído cujo aditivo é o silano A. Relativamente à aplicação no metal da solução com 2 % de silano B, os resultados são um pouco inconclusivos uma vez que um dos provetes descolou antes do teste.

Na impregnação do papel *kraft* com o poliuretano A, tratamento ácido da superfície metálica e impregnação do papel com resina fenol-formaldeído com aditivo de silano B os resultados também são inconclusivos. As duas primeiras alternativas devido à classificação de grau zero, discutida anteriormente, e a terceira devido à grande diferença de valores obtidos nos dois ensaios de descolagem.

Por fim, apresentam-se quatro soluções possíveis:

- O tratamento físico da superfície do chumbo, onde se aumentou a rugosidade por lixagem, que revelou ser a melhor opção face aos resultados obtidos;
- A impregnação do papel *kraft* com resina fenol-formaldeído e aditivo de silano B, após a sua hidrolisação, assegurando desta forma a formação prévia dos grupos silanol;
- A utilização de resinas do poliuretano A aplicado no metal e do poliuretano C também constituem uma boa opção, embora apresentem a desvantagem de serem produtos dispendiosos e pouco práticos industrialmente.

5 Conclusões

No decorrer deste projeto de dissertação foram testadas quatro diferentes abordagens em termolaminados magnéticos e com chumbo, envolvendo: diferentes tipos de colas, uso de agentes de acoplamento (silanos), uso de copolímero de estireno e anidrido maleico e tratamentos de superfície.

Para o chumbo e para o aço aplicaram-se exatamente as mesmas alternativas, sendo os resultados obtidos para os dois metais bastante idênticos. As colas testadas foram poliuretanos, resina epóxi e resina acrílica, obtendo-se uma melhor resistência à descolagem com as primeiras. No caso dos poliuretanos analisou-se o comportamento de dois tipos de produtos, um de base aquosa e outros dois sem solventes. O poliuretano A, de base aquosa, apresenta bons resultados quando a sua aplicação é realizada na superfície do chumbo ou do aço. Dos dois PU sem solventes testados, o que evidenciou melhor adesão foi o poliuretano C, uma cola existente no mercado. Os silanos também promoveram uma boa união entre o papel *kraft* e a folha metálica, mas apenas utilizados como aditivo na resina fenol-formaldeído. Foi notável que a sua hidrolisação antes da adição à resina fenol-formaldeído promoveu uma ligação mais forte, uma vez que ocorre ativação dos grupos silanol que se ligam à superfície do metal. O copolímero de estireno e anidrido maleico mostrou ser uma possibilidade a excluir, uma vez que no caso do granulado não foi possível a produção do laminado e a resina evidenciou uma adesão bastante reduzida, não se verificando os resultados obtidos na literatura. Por último, os tratamentos de superfície, mais precisamente o tratamento físico da superfície, isto é, a lixagem da mesma, apresentou excelentes resultados, possivelmente devido à criação de pontos de ancoragem capazes de permitir a ligação da resina fenol-formaldeído.

A adesão entre o papel *kraft* e o chumbo apresentou algumas dificuldades devido à elevada maleabilidade do metal e à morfologia da sua superfície bastante lisa, como se observou na análise SEM. Estes aspetos complicaram a avaliação dos termolaminados, recorrendo-se a métodos como o teste de água em ebulição e o teste de descolagem. A combinação dos dois métodos possibilitou a determinação da melhor solução - o tratamento físico da superfície através da utilização de uma lixa - que revela ser um processo bastante económico e de fácil aplicação por parte da empresa. Além deste, a adição do silano B na resina fenol-formaldeído, depois de hidrolisado, também constitui uma possível opção, uma vez que com apenas 1 % deste aditivo já surgem resultados razoáveis, sendo bastante simples a sua aplicação no processo industrial.

Relativamente aos laminados magnéticos (utilização de chapa de aço), as alternativas que funcionam no chumbo apresentam também resultados aceitáveis no aço. No entanto, como não

foi efetuado mais nenhum teste, estes resultados carecem de confirmação. Uma possibilidade poderia ser analisar cada uma das opções viáveis em laminados com uma dimensão de 50 cm x 50 cm, e verificar a adesão em diferentes zonas. Tal procedimento foi efetuado para o caso do papel *kraft* impregnado industrialmente, onde se verificou ser uma solução não válida.

Finalizando, as soluções sugeridas constituem boas alternativas à utilização de papel *kraft* impregnado industrialmente, uma vez que apresentam um melhor grau de adesão. No entanto, será necessário verificar se a adesão conseguida é suficiente para comercialização do termolaminado.

5.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste projeto consiste em promover a adesão entre o papel *kraft* e metais, nomeadamente o chumbo e o aço. Através da utilização de poliuretanos (Poliuretano A) e silanos (Resina fenol-formaldeído + silano B após hidrolisação) verificou-se que tal era possível, promovendo uma adesão superior à conseguida com apenas papel *kraft* impregnado industrialmente. Estes resultados são mais indicativos para o chumbo, necessitando o aço de testes adicionais.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação no trabalho desenvolvido ao longo da dissertação prendeu-se com o elevado custo da matéria-prima, nomeadamente as folhas de chumbo, uma vez que a sua utilização teria de ser perfeitamente gerida para se conseguir produzir todas as amostras necessárias. Devido a este facto, não foi possível produzir três provetes para o teste de água em ebulição para cada uma das alternativas.

Outra limitação foi a curta duração de tempo estipulada para a realização da dissertação, uma vez que não permitiu o aprofundamento de algumas questões, como a reprodutibilidade de alguns ensaios e análises para validação dos resultados obtidos, bem como uma melhor perceção da influência de cada uma das alternativas testadas na adesão do papel *kraft* ao metal.

A maleabilidade e ductilidade do chumbo foram também fatores limitantes, pois, dificultaram a avaliação do laminado e a perceção da ocorrência de adesão ou não. Isto devido ao facto de se poder dobrar o metal e conseguir destacar o laminado, algo que não acontecia para o aço.

Desta forma, torna-se essencial, no futuro, replicar alguns ensaios, quer nos testes de descolagem, quer nos testes de água em ebulição, de forma a validar os resultados obtidos. Também seria interessante, para os ensaios mais promissores, para o aço e para o chumbo, produzir laminados com dimensão 50 cm x 50 cm e analisar diferentes zonas do mesmo, tal

como efetuado para o laminado magnético apenas com papel *kraft* impregnado industrialmente.

Uma análise SEM após o tratamento químico das superfícies também seria um procedimento a efetuar, permitindo verificar as mudanças ocorridas na superfície do metal.

Além disso, como verificado a adição de silanos na resina fenol-formaldeído mostrou ter resultados promissores, no entanto, só houve oportunidade de testar a adição de apenas 1 % da solução hidrolisada do silano. Deste modo, uma possível análise a efetuar futuramente seria a variação da percentagem adicionada na resina fenol-formaldeído, verificando se aumenta a força de adesão.

A conjugação da utilização de dois métodos, isto é, a aplicação de um tratamento físico associada à utilização de um aditivo na resina fenol-formaldeído, seria também um método interessante a abordar futuramente, uma vez que a força de adesão de cada um separadamente mostrou apresentar resultados promissores.

5.3 Apreciação final

O balanço de todo o trabalho realizado considera-se positivo, permitindo um primeiro contacto com o ambiente empresarial e um ganho de autonomia. O facto de se tratar de um projeto novo, cujo tema não é muito debatido na literatura, levou à incerteza da tomada de algumas decisões. Contudo, o trabalho de equipa e o empenho demonstrado tornaram este estágio bastante gratificante.

6 Referências

- [1] *Silane Coupling Agents*. Shin-Etsu Chemical Company. Japão. 2014
- [2] Ebnesajjad, S. *Adhesives Technology Handbook*. William Andrew Inc. Estados Unidos da América, 2008.
- [3] Walker, P. *Silane and Other Adhesion Promoters*. Em *Handbook Adhesive Technology*. A. Pizzi, K. L. Mittal (e.d), Atomic Weapons Establishment Plc, England. 2003.
- [4] *Produtos*. Sonae Indústria. [acedido em 21 Maio 2015]; Disponível em: <http://www.sonaeindustria.com/page.php?ctx=2,0,8>.
- [5] Soares, J.L. *Incorporação de características de acumulação/dissipação de calor em Termolaminados de Alta Pressão*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal. 2012.
- [6] Thornton, I., Rautiu, R., ; Brush, S., *LEAD: The facts*, IC Consultants. Ltd, London, 2001.
- [7] Krebs, R.R., Phelps, E. L., Tepera, G. L. *Radiation Shielded Laminate*. US Patent 6495254. Wilmington, DE, 2002.
- [8] *Mammography Shielding Guidelines*. Department of Licensing and Regulatory Affairs. 2005 [acedido em 11 Maio 2015]; Disponível em: http://www.michigan.gov/lara/0,4601,7-154-61256_11407_35791_35793_35801-69826--,00.html.
- [9] *General Shielding Requirements For Diagnostic X-Ray Facilities*, C. Radiológico. Radiation Health Branch®, Austrália, 2004.
- [10] EUR 16262 EN, *European Guidelines On Quality Criteria For Computed Tomography*. 1999.
- [11] UR 16260, *European Guidelines On Quality Criteria For Diagnostic Radiographic Images*, 1996.
- [12] Ferreira, A.F., *Proteção Radiológica do Serviço de Radiologia do Hospital de Faro E.P.E*. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Faro, Portugal. 2009.
- [13] Pinto, A., *Ligações Adesivas Entre Materiais Poliméricos Com e Sem Alteração Superficial dos Substratos*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal. 2007.
- [14] Ebnesajjad, S., 6 - Material Surface Preparation Techniques, em *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, C.F. Ebnesajjad (e.d), William Andrew Publishing, Norwich, 2006.
- [15] Butt, M. A., Chughtai, A., Ahmad, J., Ahmad, R., Majeed, U., Khan, I.H. Theory of Adhesion and its Practical Implications. *Journal of Faculty of Engineering & Technology*. p. 21-45. 2007
- [16] Witucki, G.L., A Silane Primer - Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *Journal of Coatings Technology*, 65, p. 57-60. 1993.

- [17] *Áreas de Aplicação*. Evonik Industries. [acedido a 16 Abril 2015]; Disponível em: <http://www.dynasylan.com/product/dynasylan/pt/application-areas/Pages/default.aspx>.
- [18] Ebnesajjad, S., Chapter 12 - Adhesion Promoters, em *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)*, S. Ebnesajja (e.d), William Andrew Publishing, Oxford, p. 301-329. 2014
- [19] Picard, L., Phalip, P., Fleury, E., Ganachaud, F., Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures. *Progress in Organic Coatings*, **80**, p. 120-141. 2015.
- [20] Ooij, W. J., Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., Puomi, P., Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview. *Tsinghua Science & Technology*, **10**, p. 639-664. 2005.
- [21] Ebnesajjad, S., 11 - Adhesives for Special Adherends, em *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, S. Ebnesajjad (e.d), William Andrew Publishing, Oxford. p. 247-258. 2011.
- [22] Antunes, A.I., *Conceção de revestimento com propriedade auto-regenerativa*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal. 2012.
- [23] EN 438-2, High pressure decorative laminates (HPL) - sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) - part 2: determination of properties.

Anexo 1 Resultados obtidos nos testes de descolagem.

Os resultados dos testes de descolagem efetuados para as amostras de chumbo são obtidos sob a forma de representação gráfica, da qual se obtém um valor médio da força necessária para separar o laminado da folha de chumbo. Este valor é calculado através da média de valores do patamar atingido ao longo do tempo. Foram realizados dois ensaios para cada uma das alternativas, no entanto, como se verificou na Tabela 13, existem amostras que descolaram ao manusear, não sendo possível efetuar o teste.

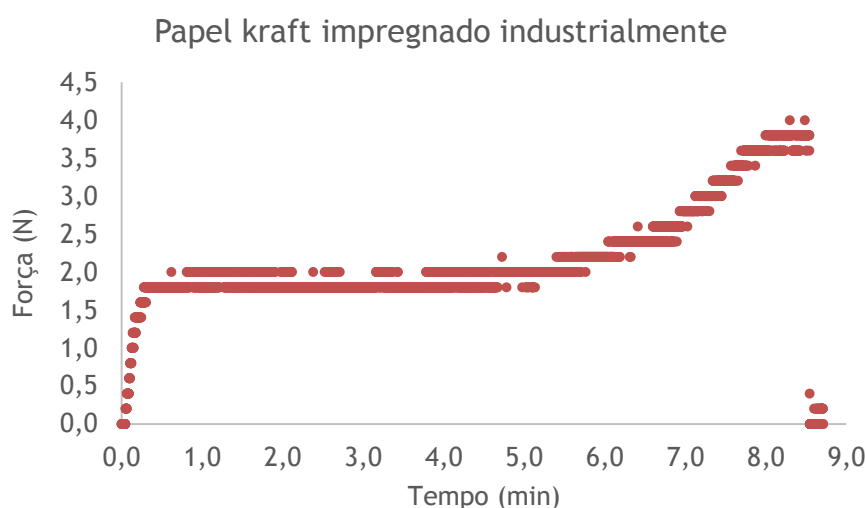


Figura 1.1: Representação gráfica obtida para um laminado apenas com papel kraft impregnado industrialmente.

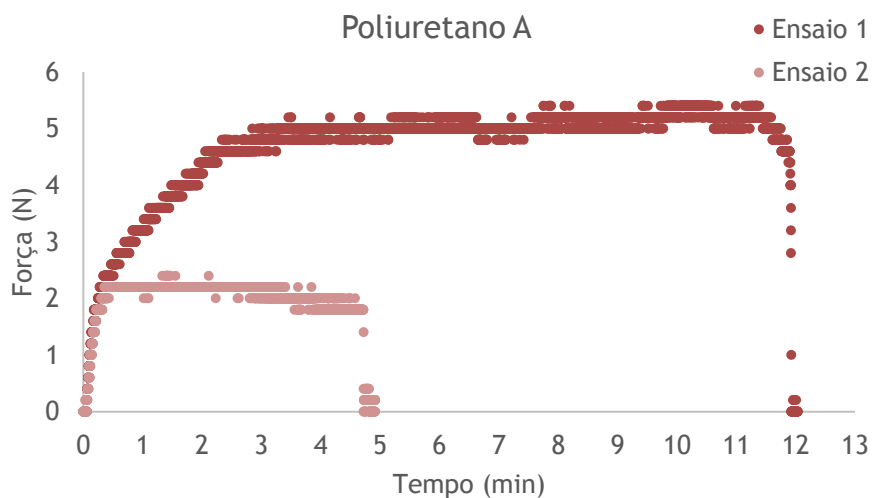


Figura 1.2: Representação gráfica para um laminado cujo papel contém revestimento de poliuretano (Poliuretano A).

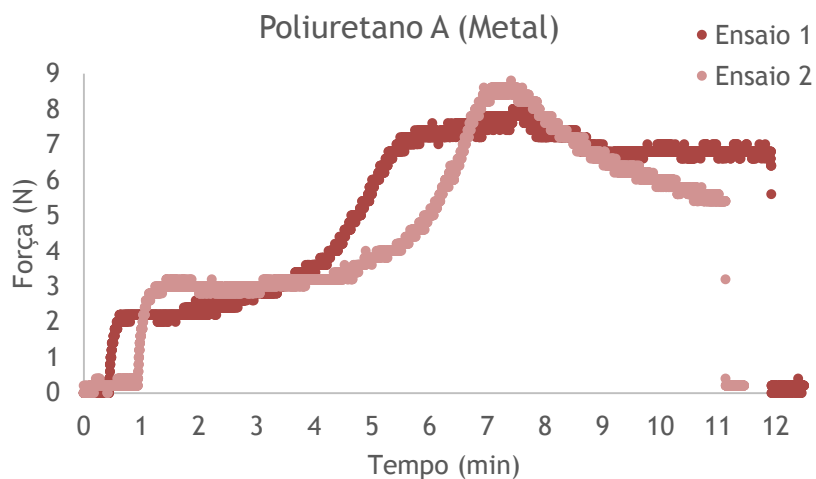


Figura 1.3: Representação gráfica para um laminado cuja folha metálica foi impregnada com Poliuretano A.

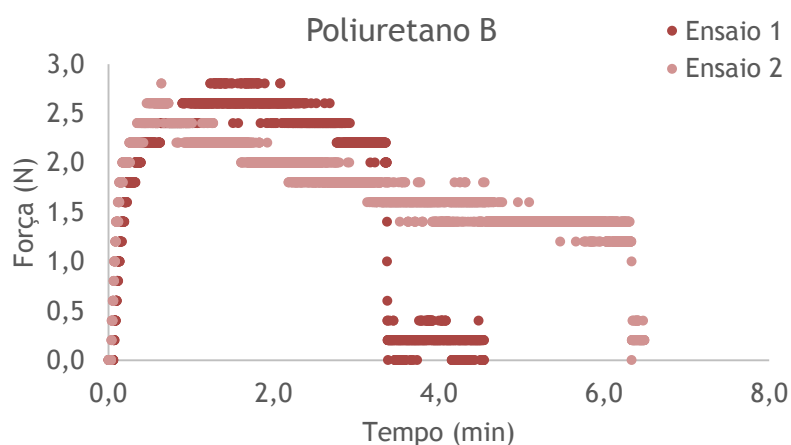


Figura 1.4: Representação gráfica para um laminado cujo papel contém revestimento do Poliuretano B.

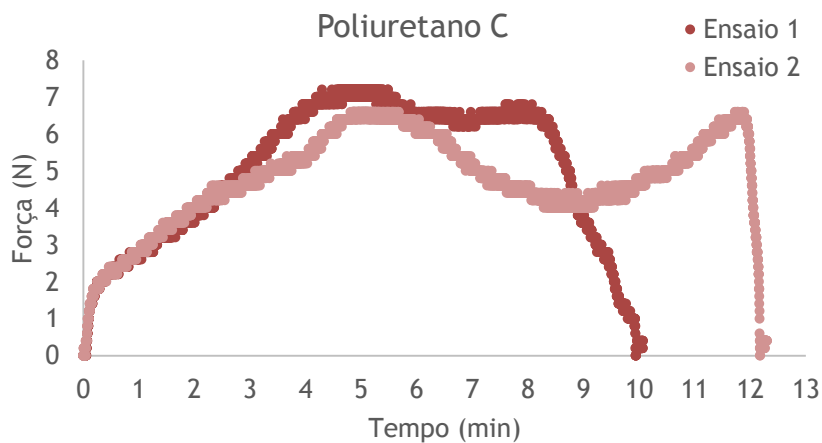


Figura 1.5: Representação gráfica para um laminado cujo papel contém revestimento com Poliuretano C.

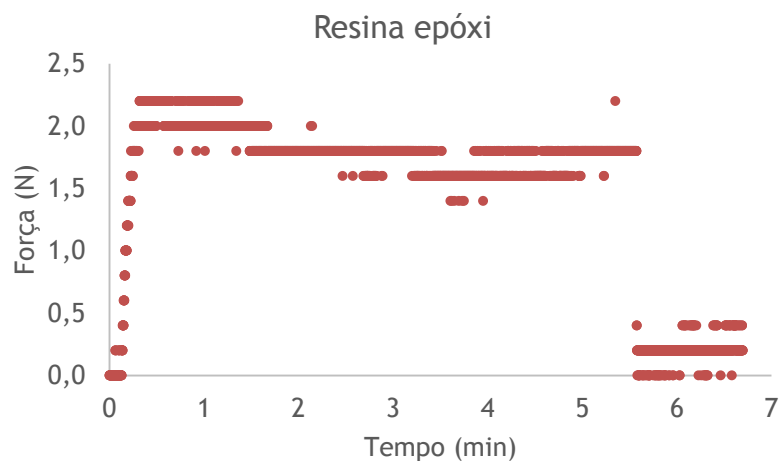


Figura 1.6: Representação gráfica para um laminado cujo papel contém revestimento de resina epóxi.

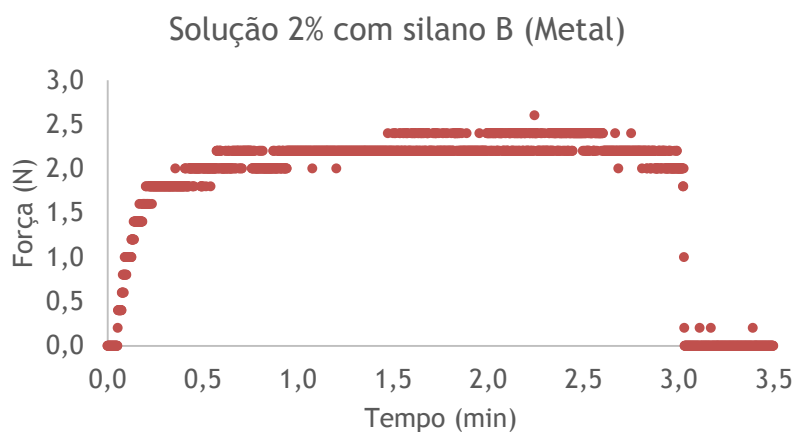


Figura 1.7: Representação gráfica para um laminado cujo papel contém revestimento de uma solução com 2 % de silano B.

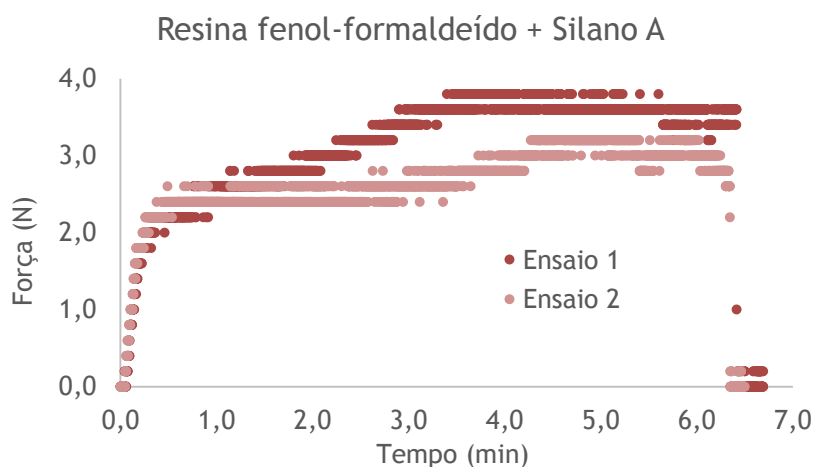


Figura 1.8: Representação gráfica para um laminado cujo papel foi impregnado com resina fenol-formaldeído com aditivo do silano A.

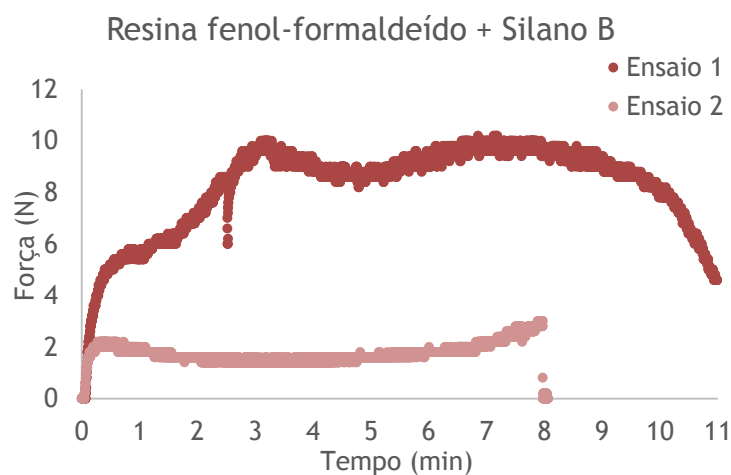


Figura 1.9: Representação gráfica para um laminado cujo papel foi impregnado com resina fenol-formaldeído com aditivo do silano B.

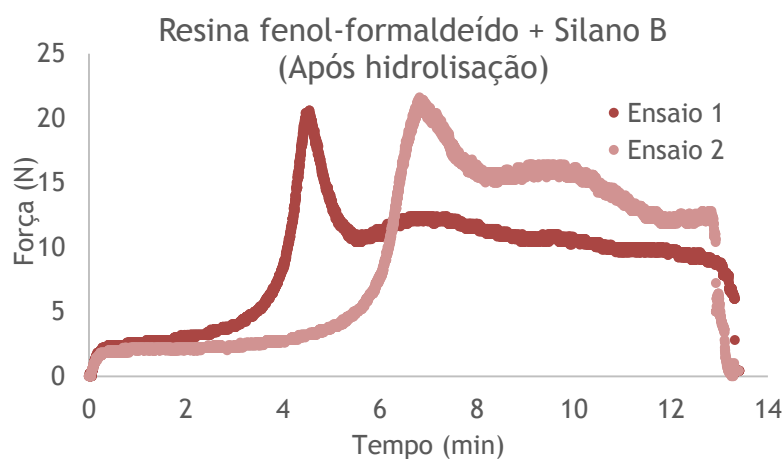


Figura 1.10: Representação gráfica para um laminado cujo papel foi impregnado com resina fenol-formaldeído com aditivo do silano B após hidrolisação.

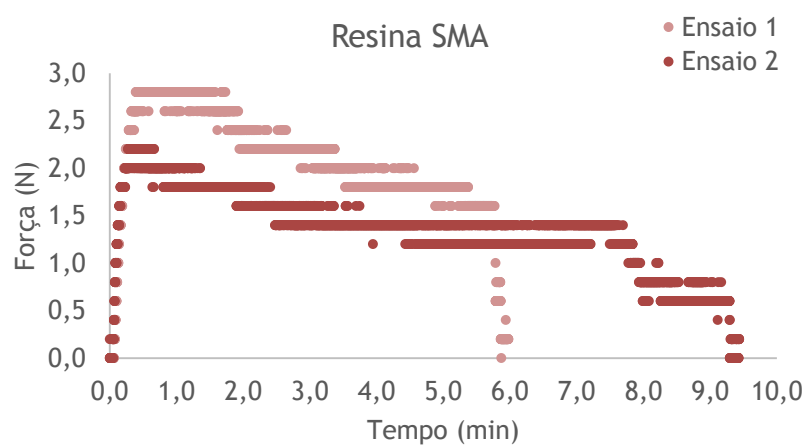


Figura 1.11: Representação gráfica para um laminado cujo papel foi impregnado com resina SMA.

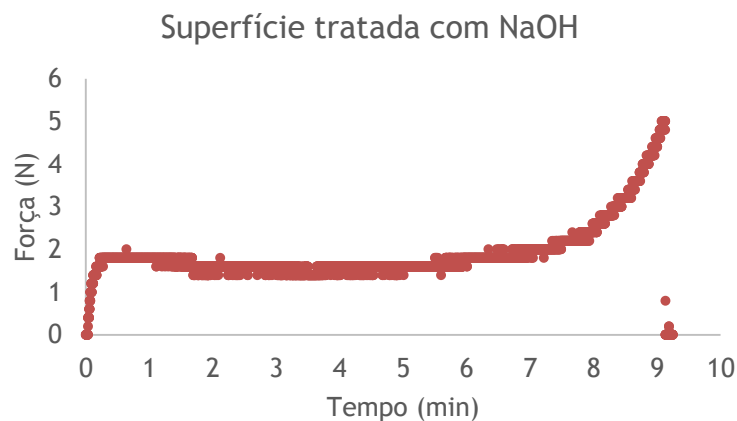


Figura 1.12: Representação gráfica para um laminado cuja superfície metálica foi tratada com NaOH.

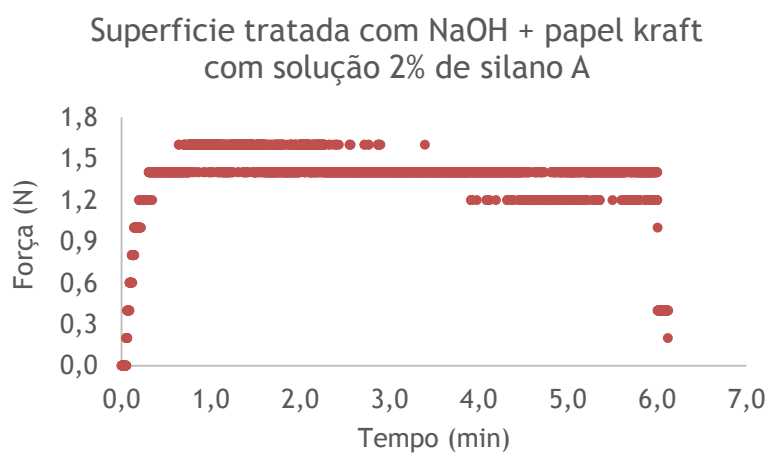


Figura 1.13: Representação gráfica para um laminado cuja superfície metálica foi tratada com NaOH e o papel utilizado contém revestimento da solução com 2 % de silano A.

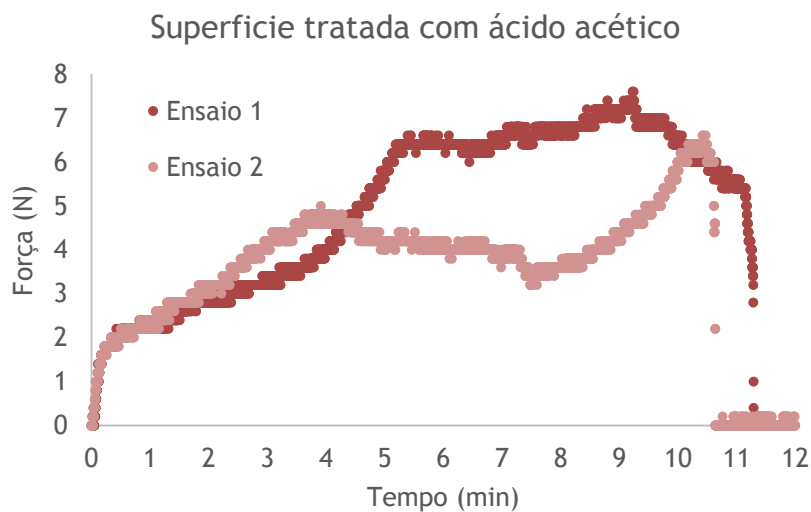


Figura 1.14: Representação gráfica para um laminado cuja superfície metálica foi tratada com ácido acético.

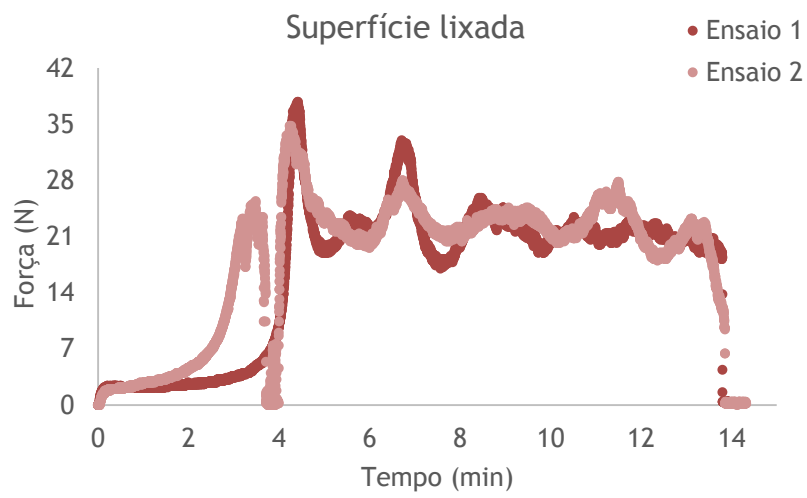


Figura 1.15: Representação gráfica para um laminado cuja superfície metálica foi lixada.